

ESTRATEGIAS DE FUNCIONALIZACIÓN DE GRAFENO PARA EL DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA



Susana Quiles Díaz
Tesis doctoral
Madrid, 2019



**ESTRATEGIAS DE FUNCIONALIZACIÓN DE GRAFENO
PARA EL DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS DE
MATRIZ TERMOPLÁSTICA**

Tesis Presentada por
Susana Quiles Díaz

Para optar al título de
Doctor en Química Aplicada
Departamento de Química Inorgánica

Directores
Dr. Horacio Javier Salavagione
Prof. Marián Gómez-Fatou

Departamento de Física de Polímeros, Elastómeros y Aplicaciones Energéticas
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC)



*«La tecnología por sí sola no basta.
También tenemos que poner el corazón»*

Jane Goodall

Agradecimientos

Parece increíble que ya hayan pasado cuatro años... ¡definitivamente el tiempo vuela cuando se está a gusto! Y esto se lo debo principalmente a mis dos Directores de Tesis: Marián Gómez-Fatou y Horacio J. Salavagione. Muchas gracias por abrirme las puertas de vuestro grupo de investigación y por darme la oportunidad de realizar esta tesis. Me gustaría agradecer vuestra paciencia, ayuda, dedicación y total confianza. Gracias por la total libertad que me habéis dado para aportar mis ideas y gracias por orientarme cuando estaba pérdida. Esta tesis es lo que es gracias a vosotros.

También quisiera darle las gracias a Gary J. Ellis y Peter S. Shuttleworth, ¡los ingleses del grupo! Muchas gracias por toda la ayuda y sabios consejos que me habéis regalado durante estos años. ¡Rebosáis compañerismo! A ti, Peter, agradecerte el gran amigo en el que te has convertido con el paso del tiempo.

Gracias a los antiguos miembros del grupo de Física de Polímeros: Carlos Marco, M^a Ángeles López, Gerardo Martínez, Manolo García, Eduin González, Arancha Martínez y Helga Seyler. Especialmente, agradecerle a Gerardo todos los truquillos experimentales que compartió conmigo, eres un mago de la química y fui la última afortunada en nutrirse de tus conocimientos, muchas gracias. Y a ti, mi Aranchita, gracias por todo lo que me enseñaste durante el 2017, fue un placer trabajar a tu lado, codo con codo. A tu lado los retos y las horas de extrusora son más sencillos

Gracias al grupo del IEM-CSIC: Araceli Flores, Fernando Ania y Patricia Enrique. Ha sido un placer trabajar a vuestro lado durante estos años de proyecto. Especialmente a ti, Patricia, ha sido un verdadero placer compartir contigo las horas de extrusora y sincrotrón.

I would like to extend my gratefulness to Prof. Robert J. Young and Dr. Benoît Simard for giving me the great opportunity of working beside the bests.

I am also grateful to the Polymer and Composites group of the University of Manchester, especially to Dimitrios Papageorgiou, Cristina Valles and Oana Istrate, for their kindness and help while I was in Manchester.

Thank you very much, as well, to the NRC team: Benoît, Yadienka, Jingwen, Keun Su, Homin, Bavhana, Stephane, Steve, Morag, Malgosia, Mike Barnes, Mike Jakubinek, etc. My time there was a lifetime experience. Thank you for making me feel like if I was at home despite all the distance. Gracias especialmente a ti, Yadienka, los cuatro meses trabajando a tu lado fueron una gozada.

Gracias también al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad por la financiación económica (MAT2013-47898-C2-2-R) y por la beca FPI recibida para desarrollar esta Tesis Doctoral (BES-2014-070032) y las estancias en otros centros de investigación (EEBB-I-16-11801 y EEBB-I-17-12247).

Darles las gracias también a Jesús González Casablanca y Roberto García Quismondo, de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, por su ayuda en la caracterización de las muestras mediante TEM.

Gracias al Dr. Roberto Guzmán y al Dr. Juan Pedro Fernández-Blázquez por abrirnos las puertas de IMDEA Materiales. Especialmente agradecerle a Juan Pedro toda la ayuda y colaboración prestada, además de todo el tiempo invertido en la caracterización de algunas de las muestras preparadas durante esta tesis. Muchas gracias también al Dr. Luis Herrera y a Ángel Alvaredo por la medición de las propiedades interlaminares de los sistemas multicapa.

Gracias al Dr. Luis Barral, Escuela Universitaria Politécnica-Ferrol (Universidad de A Coruña), por toda su ayuda con las medidas de difusividad térmica.

Gracias a la Dra. Nuria Fanegas, por permitirnos visitar las instalaciones del FIDAMC y ofrecernos la oportunidad de usar las prensas de alta temperatura de las que disponen.

Quiero agradecer a mi tutor de la Universidad Autónoma de Madrid, el Dr. Félix Zamora Abanades, y al coordinador del Programa de Doctorado, el Dr. Jesús Rodríguez Procopio, por haberme prestado su ayuda en todo momento.

También me gustaría darle las gracias a todo el personal del ICTP, ya que ellos han facilitado muchísimo mi adaptación. No obstante, me gustaría ser algo más específica, así que allá voy.

Gracias al Servicio de Gerencia y Administración por vuestra eficacia, rapidez y preparación: Lourdes, Fernando y María Jesús. Especialmente a María Jesús que tanto me ha ayudado.

Gracias al Servicio de Caracterización: Carolina García, Isabel Muñoz, David Gómez, Pilar Posadas, Esperanza Benito, José García, Pedro González, Patricia Sampedro y Leví López. Sin vosotros la investigación llevada a cabo en esta Tesis no habría sido posible. Isa, una gozada aprender de Raman a tu lado, da gusto cruzarse con gente tan preparada como tú. Esperanza y José, gracias por toda la ayuda que me habéis prestado con la extrusora y la prensa, vuestros consejos han sido como oro en paño. Carolina, gracias por toda la ayuda que me has dado durante estos cuatro años, ¡especialmente en la determinación de los calores específicos! David, gracias por la paciencia

que siempre has tenido buscando el grafeno en mis muestras, echaré de menos nuestras conversaciones. Pilar, muchas gracias por tu paciencia y dedicación.

Gracias también al Servicio de Mantenimiento de Equipos, Infraestructura e Informática: Manuel Rus, Alberto Hernando y Carlos Álvarez. Especialmente a Manuel y Alberto, sois unos genios y os estoy super agradecida por toda la ayuda que me habéis prestado, es una gozada bajar a pedir un favor y que siempre respondáis con una sonrisa. ¡No cambiéis nunca!

Además, me gustaría darle las gracias a la Dra. Cristina Álvarez, una profesional de la ciencia en toda regla. Gracias por las charlas científicas que hemos tenido y por permitirme determinar las densidades aparentes y esqueléticas en vuestros equipos.

Gracias a la Dra. Rosario Benavente, por permitirme emplear vuestros equipos DSC y el microscopio óptico. Ha sido un gustazo aprender un poquito a tu lado.

Por supuesto, no todo queda en el ámbito profesional. Durante el periodo de formación predoctoral he sido una afortunada y he conocido a varias personas maravillosas que han alegrado mis días y compartido mis penas. Así que allá voy, ¡espero no olvidarme de nadie!

Gracias una vez más a Isabel Muñoz, por darme una cálida bienvenida e incluirme en el “*club del tupper*”. Eres pura luz y optimismo. Gracias por todos tus consejos y comprensión, para mí eres mucho más que una compañera, eres una amiga para toda la vida.

Gracias a Antonio González, que siempre ha estado dispuesto a ayudarme con absolutamente todo. He aprendido mucho a tu lado y te admiro muchísimo.

Gracias a Virginia de Elvira González, una amiga para toda la vida. Desprendes luz (aunque no seas consciente de ello) pero por suerte lo detecte nada más verte. Gracias por estar siempre, siempre, siempre dispuesta a tenderme una mano, por cuidarme, protegerme y quererme, soy una afortunada.

Gracias a Laia León, ¡mi valenciana de la terreta! ¡lo que hay entre nosotras es pura conexión, querida! Sabes de sobra que te adoro y que me encanta tu energía.

Gracias a Merari Tumin, por ser una valiente y luchar siempre por lo que desea. Estoy deseando volver a verte.

A mi querido José, el canario, gracias a ti Manchester tuvo luz. Te adoro.

Gracias también a Rosa, Diana, Belén, Myriam, Ansel, Melina, Magda, Vicky, Fran, Eli, Álvaro y Sabela, ha sido un verdadero placer conoceros y compartir risas con vosotros. Especialmente a Rosita, que es un amor y tiene la sonrisa más bonita de todo el ICTP.

Gracias a mi familia madrileña, mis amigos eternos a los que quiero con locura: Tamara, Alejandro, Virgi, Fran, Salva, Andrea, David (Justo), Laia, Javi. Gracias a vosotros Madrid es mi hogar. Compartir tiempo, cervezas, vermouths, risas y viajes a vuestro lado es un regalazo. ¡Os quiero!

Gracias a Tamara y Alejando, mis compañeros de piso...aunque el término se queda corto para expresar lo que os quiero. Gracias a los dos por todo vuestro apoyo incondicional y por haber estado siempre a mi lado. A ti, Tamara, gracias por haberte lanzado a la aventura de venirte a Madrid conmigo, a tu lado todo ha sido un sueño. A ti, Ale, ¡qué maravilla haberte encontrado!, la vida nos ha regalado una amistad imperecedera.

A mis amigos ilicitanos y de alrededores: Monto, David (Pelocho), Mario, Natalia, Eli, María José, Elena, Javi, Ana y Laura. Gracias por hacerme ver que la distancia y el tiempo no son motivo suficiente para que las amistades se deterioren.

Gracias a mi familia, mi pilar y mi motor. Gracias a mis padres, por haber creído en mí siempre, por su apoyo constante, por todo su cariño y por haberme dado todo lo que estaba a su alcance. Especialmente, gracias a ti, mamá, porque si soy quien soy es gracias a ti. Gracias a mi padre, por respetar y apoyar cada una de mis decisiones. Gracias a mi hermano, Juanma, por inculcarme la pasión por la ciencia y por haber sido un modelo a seguir. Gracias a mi hermana, Mayte, por enseñarme a seguir los pasos que dicta mi corazón y por confiar en mí más que yo misma. Gracias a Lara, por ser pura alegría y a mis dos soles, Héctor y Alba, cuando estoy con vosotros vuelvo a la infancia. Gracias también a Alberto, por ser tan acogedor.

Gracias a mis tías Fina, Paquita y María, por haberme tratado como si fuera vuestra hija. Gracias a mis tíos Carmelo y Pedro, porque siempre me recibís con los brazos abiertos.

Y por último, gracias a ti, David, mi canijo. Me has regalado el cielo en la tierra. Gracias por tu total confianza, apoyo incondicional y sinceridad absoluta. Gracias por estar siempre a mi lado, pese a los kilómetros que nos separan. Gracias por ayudarme en cada uno de los baches de la tesis y por celebrar a mi lado cada uno de los éxitos alcanzados. Eres un pilar en mi vida. Te quiero.

En definitiva, gracias a todos los que formáis parte de mi vida. Sin vosotros, la tesis habría sido mucho más dura y aburrida.

Abreviaturas y acrónimos empleados en esta memoria

En el capítulo 1 (Introduction) se emplean las siguientes abreviaturas:

ATRP	Atom transfer radical polymerization
BMPB	2-bromo-2-methylpropionyl bromide
CNT	Carbon nanotubes
CuAAC	Copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition
CF	Carbon fibre
EMI	Electromagnetic interference
FRPC	Fibre reinforced polymer nanocomposites
GF	Glass fibre
GNR	Graphene nanoribbon
GRM	Graphene related material
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite
IFSS	Interfacial shear strength
ILSS	Interlaminar shear strength
PEG	Poly(ethylene glycol)
PMG	Polymer modified graphene
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PNC	Polymer nanocomposites
PU	Polyurethane
PVA	Poly(vinyl alcohol)
R&D	Research and Development
SBS	Poly(styrene-b-butylene-b-styrene)
WOS	Web of science

Las siguientes abreviaturas se emplean a lo largo de toda la memoria:

AFM	Microscopía de fuerza atómica
AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo)
AngsG	Grafeno comercial suministrado por Angstrom Materials
AvanG	Grafeno comercial suministrado por Avanzare Nanotechnology

BMI	Bismaleimida
CVD	Deposición química en fase vapor (<i>Chemical vapour deposition</i>)
o-DCB	<i>orto</i> -Diclorobenceno
DMA	Análisis dinamomecánico
DMF	N,N-dimetilformamida (N,N- <i>dimethylformamide</i>)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E-B	Etileno-butileno
EN	Eficiencia de nucleación
FC	Fibra de carbono
F_{SBS}	Resistencia al corte interlaminar
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FWHM	Anchura a media altura
GM	Grafeno modificado
GO	Óxido de grafeno (Graphene oxide)
GPC	Cromatografía por exclusión de tamaños
iPP	Polipropileno isotáctico (<i>Isotactic polypropylene</i>)
MA	Anhídrido maleico (<i>Maleic anhydride</i>)
MGC	Mezcla grafeno compatibilizante
M_n	Peso molecular promedio en número
M_v	Peso molecular promedio viscoso
M_w	Peso molecular promedio en peso
NMP	N-metil-2-pirrolidona (<i>N-methyl-2-pyrrolidone</i>)
PE	Polietileno (<i>Polyethylene</i>)

PEB	Poli(etileno-co-butileno)
PEEK	Poli(éter éter cetona) (<i>Poly(ether ether ketone)</i>)
PEES	1,4- Poli(éter éter sulfona)
PEI	Polieterimida
PG	Parámetro gauge
PI	Índice de polidispersidad
PS	Poliestireno (Polystyrene)
PSU	Polisulfona (<i>Polysulfone</i>)
PVC	Poli(cloruro de vinilo) (<i>Poly(vinyl chloride)</i>)
RAFT	Adición, fragmentación y transferencia reversible (<i>Reversible addition fragmentation chain transfer</i>)
rGO	Óxido de grafeno reducido (<i>Reduced graphene oxide</i>)
RMN	Resonancia magnética nuclear
SAXS	Difracción de rayos X a ángulos bajos
SEBS	Poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) (<i>Poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene)</i>)
SEM	Microscopía electronica de barrido
SPEEK	PEEK sulfonado
T_{5%}	Temperatura a la cual se produce un 5% de pérdida de peso
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano (<i>Tetrahydrofuran</i>)
T_{máx}	Temperatura correspondiente a la velocidad máxima de descomposición
TMS	Tetrametilsilano
TPE	Elastómero termoplástico

TrGO	Óxido de grafeno térmicamente reducido (Thermally reduced graphene oxide)
VRH	Salto electrónico variable (<i>Variable range hopping</i>)
WAXS	Difracción de rayos X a ángulos alto

Contenido

1. Introduction	5
1.1. Nanocomposites: past, present and future	7
1.2. Graphene	12
1.2.1. Properties and characteristics	12
1.2.2. Preparation routes and scale up	15
1.2.2.1. Bottom-up approaches	15
1.2.2.2. Top-down approaches	17
1.2.2.3. Summary	20
1.3. Graphene polymer nanocomposites	21
1.3.1. Common processing techniques used for polymer nanocomposite preparation	21
1.3.1.1. Solution compounding	22
1.3.1.2. Melt blending	22
1.3.1.3. In-situ polymerization	23
1.3.2. Percolation theory: fundamental aspects in nanocomposites	23
1.4. Strategies for graphene functionalization with polymer chains	25
1.4.1. Covalent strategies	26
1.4.1.1. Grafting-from approaches	26
1.4.1.2. Grafting-to approaches	27
1.4.2. Non-covalent strategies	32
1.4.2.1. Functionalization via π - π interactions	32
1.4.2.2. Functionalization via hydrogen bonding	32
1.5. Hierarchical fibre-reinforced polymer composites	33
1.6. References	36
2. Objetivos y planteamiento de la memoria	49
3. Materiales y técnicas experimentales	53
3.1. Materiales	55
3.2. Técnicas de caracterización	57
3.2.1. Procesado de los compuestos	57
3.2.1.1. Mezclado en fase fundida	57
3.2.1.2. Moldeo por compresión	57
3.2.2. Técnicas estructurales y morfológicas	58
3.2.2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	58
3.2.2.2. Espectroscopia Raman	58
3.2.2.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN)	60
3.2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61

3.2.2.5.	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	61
3.2.2.6.	<i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	63
3.2.2.7.	<i>Difracción de rayos X a ángulos altos y bajos (WAXS/SAXS)</i>	64
3.2.3.	Análisis térmico	65
3.2.3.1.	<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	65
3.2.3.2.	<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	66
3.2.4.	Análisis elemental	67
3.2.5.	Conductividad eléctrica	67
3.2.6.	Comportamiento reológico	69
3.2.7.	Propiedades mecánicas	69
3.2.7.1.	<i>Ensayos de tracción</i>	69
3.2.7.2.	<i>Análisis mecanodinámico (DMA)</i>	70
3.2.7.3.	<i>Estudio de la micromecánica interfacial mediante espectroscopia Raman</i>	71
3.2.7.4.	<i>Resistencia interlaminar mediante ensayos de viga corta</i>	73
3.2.8.	Técnica de ultrasonido C-Scan	74
3.3.	Bibliografía	75
4.	Nanocompuestos grafeno/elastómero termoplástico (SEBS)	79
4.1.	Introducción	81
4.2.	Estrategias de modificación covalente del grafeno con cadenas cortas de polietileno y poliestireno	84
4.2.1.	Materiales	86
4.2.2.	Procedimiento experimental	86
4.2.2.1.	<i>Reacción de conversión del PE-OH en PE-SH</i>	86
4.2.2.2.	<i>Síntesis del PS-SH</i>	88
4.2.2.3.	<i>Reacción de modificación del grafeno</i>	91
4.2.3.	Caracterización	92
4.3.	Preparación de nanocompuestos	94
4.4.	Morfología y propiedades de los nanocompuestos	95
4.4.1.	Morfología	96
4.4.1.1.	<i>AFM</i>	96
4.4.1.2.	<i>SAXS</i>	97
4.4.1.3.	<i>TEM</i>	100
4.4.1.4.	<i>SEM</i>	102
4.4.2.	Estabilidad térmica	105
4.4.3.	Conductividad eléctrica	107
4.4.4.	Propiedades mecánicas	112
4.4.5.	Comportamiento electromecánico	114
4.5.	Conclusiones	116
4.6.	Bibliografía	117

5. Nanocompuestos grafeno/poliolefinas (iPP) y sistemas reforzados con fibra de carbono	123
5.1. Introducción	125
5.2. Estrategia de modificación covalente de grafeno con cadenas cortas de polipropileno	127
5.2.1. Sistema modelo con grafeno preparado por CVD y anhídrido succínico	129
5.2.1.1. <i>Materiales</i>	130
5.2.1.2. <i>Procedimiento experimental</i>	130
5.2.1.3. <i>Resultados</i>	130
5.2.2. Modificación de grafeno comercial con PP-MA	132
5.2.2.1. <i>Materiales</i>	133
5.2.2.2. <i>Procedimiento experimental</i>	133
5.2.2.3. <i>Resultados</i>	134
5.3. Preparación de nanocompuestos	137
5.4. Morfología y propiedades de los nanocompuestos	138
5.4.1. Estructura cristalina	138
5.4.2. Morfología	139
5.4.3. Estabilidad térmica	142
5.4.4. Comportamiento térmico	146
5.4.5. Conductividad eléctrica	148
5.4.6. Propiedades mecánicas	150
5.4.7. Estudio de la micromecánica interfacial	152
5.5. Preparación de sistemas jerárquicos	155
5.6. Morfología y propiedades de los sistemas jerárquicos	156
5.6.1. Estructura cristalina	156
5.6.2. Morfología	157
5.6.3. Estabilidad térmica	158
5.6.4. Comportamiento térmico	161
5.6.5. Comportamiento reológico	162
5.6.6. Conductividad eléctrica	164
5.6.7. Propiedades mecánicas	165
5.7. Conclusiones	167
5.8. Bibliografía	168

6. Nanocompuestos grafeno/polímero de altas prestaciones (PEEK) y sistemas reforzados con fibra de carbono	175
6.1. Introducción	177
6.2. Estrategias de modificación no covalente de grafeno con agentes compatibilizantes	180
6.2.1. Materiales	180
6.2.2. Reacción de sulfonación del PEEK	181
6.2.2.1. <i>Procedimiento Experimental</i>	181
6.2.2.2. <i>Cuantificación del porcentaje de sulfonación</i>	181
6.2.3. Preparación de las mezclas grafeno/agente compatibilizante	184
6.2.4. Caracterización de las mezclas grafeno/agente compatibilizante	184
6.3. Preparación de nanocompuestos	187
6.4. Morfología y propiedades de los nanocompuestos	189
6.4.1. Morfología	189
6.4.2. Estabilidad térmica	192
6.4.3. Conductividad eléctrica	196
6.4.4. Comportamiento térmico	200
6.4.5. Propiedades mecánicas	203
6.5. Preparación de sistemas jerárquicos	205
6.6. Caracterización y propiedades de los sistemas jerárquicos	208
6.6.1. Composición determinada mediante gravimetría	208
6.6.2. Estabilidad térmica	209
6.6.3. Comportamiento térmico	212
6.6.4. Conductividad eléctrica	214
6.6.5. Estudio de las propiedades interlaminares	215
6.7. Conclusiones	218
6.8. Bibliografía	219
Conclusiones Generales	223
Main Conclusions	229
Anexo	233

Resumen

El objetivo principal de esta tesis es el desarrollo de nanocompuestos poliméricos multifuncionales basados en grafeno, con potencial aplicación en sectores como el de la automoción y el aeronáutico. Se investigan tres polímeros termoplásticos con propiedades muy diferentes pero todos de gran relevancia industrial: un elastómero termoplástico, poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) (SEBS), una poliolefina, polipropileno isotáctico (iPP), y un polímero de altas prestaciones, poli(éter éter cetona) (PEEK). Con la incorporación del grafeno se pretende obtener materiales con mejor estabilidad térmica y propiedades mecánicas, y que presenten conductividad eléctrica. En esta tesis se desarrollan estrategias de funcionalización del grafeno específicas para cada matriz termoplástica y se preparan nanocompuestos poliméricos empleando grafeno modificado y sin modificar como carga. Se estudia la influencia que la modificación química ejerce sobre la morfología de fases del nanocompuesto y sobre la estructura cristalina del material resultante. Del mismo modo, se evalúa la estabilidad térmica de cada uno de los sistemas obtenidos y se determinan sus propiedades mecánicas y eléctricas, para establecer la efectividad de la modificación química en la obtención de nanocompuestos con mejores propiedades. Los resultados indican mejoras en la dispersión del grafeno modificado con cadenas poliméricas cortas de naturaleza similar a la de la matriz polimérica objetivo. Esto da lugar, generalmente, a nanocompuestos con superior estabilidad térmica y mejores propiedades mecánicas y eléctricas en comparación con el empleo de grafeno sin funcionalizar.

Además, algunos de los nanocompuestos de iPP y PEEK se exploraran para el desarrollo de materiales compuestos con jerarquía de refuerzo, donde se combina tejido continuo de fibra de carbono (refuerzo en la microescala) y grafeno (refuerzo en la nanoescala). Con la incorporación de grafeno al sistema multicapa convencional, es decir, fibra de carbono/polímero, se pretende mejorar las propiedades interlaminares del sistema, que son las principales causantes de su fallo mecánico. No obstante, la preparación de sistemas multicapa donde se combinan refuerzos en la micro- y nano-escala es muy complejo, ya que no solo hay que conjugar factores de dispersión e interacción de la nanocarga, sino que también se ven influenciados por factores como la viscosidad e impregnación de la fibra, siendo estos últimos de especial dificultad en el caso de emplear matrices termoplásticas.

Abstract

The main objective of the thesis research is the development of advanced polymer nanocomposites based on graphene, with the aim of producing multifunctional materials suitable to be used in demanding sectors such as the automotive and the aeronautic industry. Three thermoplastic polymer matrixes of important relevance for the industry are selected: a thermoplastic elastomer, poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene) (SEBS), a polyolefin, isotactic polypropylene (iPP) and a high performance polymer, poly(ether ether ketone) (PEEK). Graphene incorporation is aimed to simultaneously improve both thermal stability and mechanical properties, and also to provide the new material with electrical conductivity. In this thesis, specific strategies for graphene functionalization are developed according to the targeted polymer matrix and polymer nanocomposites with graphene or modified graphene are prepared. The aim is to investigate the influence that graphene modification exerts on nanocomposite phase morphology and on the crystalline morphology of the resulting material. Furthermore, the thermal stability of each system is assessed and their mechanical and electrical properties are determined, with the aim of evaluating the suitability of the graphene chemical modification to develop nanocomposites with enhanced properties. The results suggest that modifying graphene with short polymer chains similar in nature to those of the targeted polymer matrix improve its dispersion. As a result, nanocomposites with superior thermal stability and better mechanical and electrical properties than in the case of the non-functionalized graphene are typically produced.

In addition, some iPP and PEEK nanocomposites are explored in the preparation of composite materials hierarchically reinforced with carbon fibre fabric (microscale reinforcement) and graphene (nanoscale reinforcement). The purpose of incorporating graphene to the conventional composite (fibre reinforced polymer composite) is to improve its interlaminar properties, which are the main cause of catastrophic failure in this type of systems. Nonetheless, the preparation of composite materials where micro- and nano-scaled reinforcements are combined is very complex, since not only the filler dispersion and its interaction with the matrix need to be considered, but additional parameters such as matrix viscosity and fibre impregnation are of special relevance, especially in the case of thermoplastic matrices.

1. Introduction

1.1. Nanocomposites: past, present and future

A composite material can be defined as a macroscopic combination of two or more constituent materials which are immiscible between them. It has a phase-separated morphology with a characteristic interface which is partially responsible of the final properties of the resulting composite. The physico-chemical properties of the individual constituents are significantly dissimilar and also differ from those of the resulting material.¹ In composite terminology, the continuous phase is referred to as matrix, whereas the other phase or phases dispersed within the matrix are called reinforcement or filler.

Up-to-date there are uncountable types of composites, which find application in variate sectors, such as the automotive, aeronautic, construction, and so on. They can be generally sorted out by the type of matrix (polymeric, metallic or ceramic) or by filler shape (particulate or fibre). Nevertheless, composites materials are not a new concept, since they have been used for a long-time. Indeed, the first man-made composite was done by Mesopotamians in 3400 B.C. and consisted in a combination of straws and mud, which was used as building block for walls construction.² Nowadays, current society is set in a nano-technological era and nano-technology is progressing at a non-stop pace. As it is well-known, technological progress goes hand-by-hand with the design of new materials able to provide the required tools to ensure its development. Accordingly, material science research and development (R&D) has been at the innovation forefront with the development of disruptive materials able to guarantee the technological advancement. In this sense, a new kind of materials referred to as nanocomposites have gained a lot of attention from both researchers and industry in the last decades.³⁻⁵ This chapter will only concentrate on polymer matrix nanocomposites, which will be denoted as PNC, since they are the main focus of this thesis.

The main difference between conventional composites and nanocomposites is related with the size of the filler employed in their preparation. In composites, it is within the micro-meter scale, whereas in nanocomposites at least one of the filler dimensions is at the nano-meter scale (< 100 nm).^{6,7} Therefore, surface-to-volume ratio is typically three-times greater for nanoparticles than for their micron-sized counterparts,⁸ and consequently, larger enhancements in the physical and mechanical properties of nanocomposites are obtained with the incorporation of lower amounts of filler. This behaviour is generally ascribed to the higher interface area in nanocomposites, which leads to an improved interaction between both components and ensures an enhanced performance, Figure 1.1.⁵ Consequently, as PNC require the incorporation of lower filler loadings to obtain the desired performance in a material, the filler only contributes marginally to the final weight and

costs.⁹ Another advantage of PNC over conventional composites is that they are easier to process by using the same well-established methods used for neat polymers, such as extrusion, injection moulding, thermoforming, blow moulding and compression, among others.^{8,9} Material processing should not be ignored since it implies approximately the 70% of the final cost of the material and significantly influences its market success.⁸ Particularly for PNC, easier processing techniques are needed since they reduce the cost of the material, which is crucial in order to counterbalance the high expenses derived from the use of nanofillers.

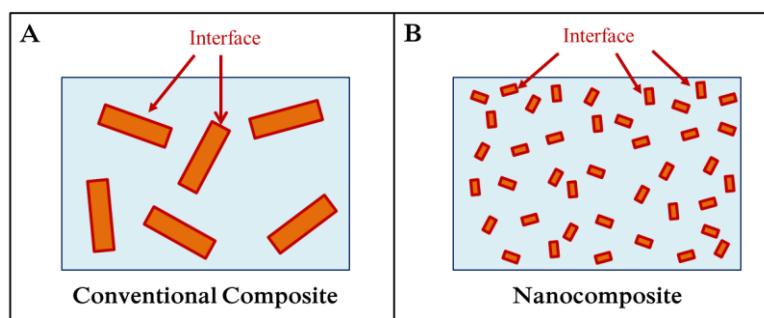


Figure 1.1. Schematic representation of a conventional composite (A) and a nanocomposite (B).

PNC have been studied for longer than 50 years and the initial efforts were focussed on the reinforcement of rubber tyres.⁵ Nevertheless, this field of research became really important after the publication of the results obtained by researchers at Toyota Central Research (Japan), which led to the commercialization of the first PNC material in 1991. In their work, it was demonstrated that the incorporation of less than 5 vol.% of exfoliated montmorillonite into nylon-6 created a three-fold enhancement of the Young's modulus combined with a significant thermal stabilization.^{10,11} Since then, extensive research in this field has been carried out worldwide. Actually, a simple search with 'polymer' and 'nanocomposites' as keywords using the 'Web of Science' (WOS) bibliographic database provides a vast number of publications higher than 72,000, Figure 1.2 gives an insight of their relevance in R&D.

The first commercial application of nylon 6/exfoliated montmorillonite was as timing belt covers in the Toyota Camry model car, 1991, Figure 1.3.A. Shortly after this, Unitika introduced nylon-6 nanocomposites for engine covers on Mitsubishi's GDI engines,¹² Figure 1.3.B. In 2001, General Motors and Basell launched the GMC Safari and Chevrolet Astro vans with a step assistant component made of clay/polyolefin nanocomposite,¹² Figure 1.3.C. This was followed by the application of this nanocomposite in the doors of Chevrolet Impalas,¹² achieving a weight saving of 25%,⁶ Figure 1.3.D. All the aforementioned applications are linked to the automotive industry.

Nevertheless, the field of application of PNC is wider in scope as seen in Table 1.1, which compiles several examples of commercially available PNC and includes its end-used applications.

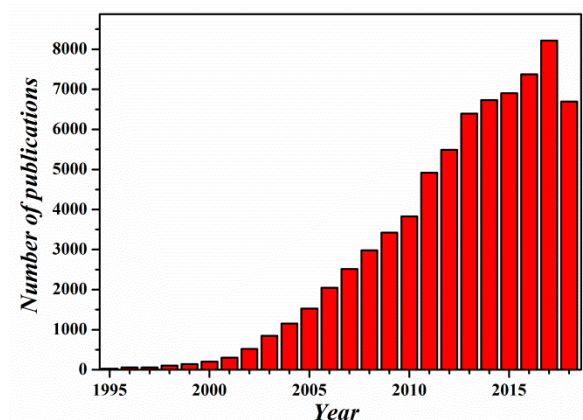


Figure 1.2. Bar representation of the number of publications per year in the field of PNC. The data has been obtained from the database WOS.

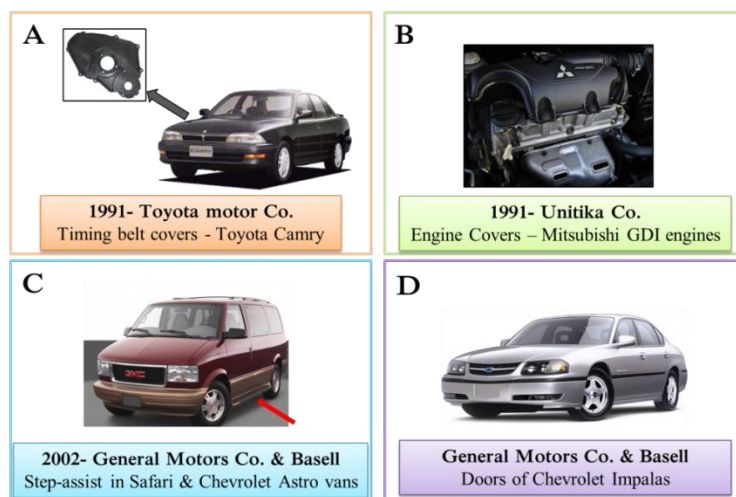


Figure 1.3. First applications of PNC in the automotive industry.

Table 1.1. Examples of commercially available PNC and their applications.⁸

Polymer Matrix	Nanoreinforcement	Property Improvement	Application
Nylon 6	Exfoliated nanoclay	Stiffness	Timing belt cover-Automotive
Thermoplastic Polyolefin (TPO)	Exfoliated nanoclay	Stiffness/strength	Exterior step assist
Epoxy	Carbon Nanotubes	Strength/stiffness	Tennis rackets
Polyisobutylene	Exfoliated nanoclay	Permeability barrier	Tennis balls, tyres, soccer balls
Styrene-butadiene rubber (SBR)	Carbon black	Strength, wear and abrasion	Tyres
Nylon MXD6, polypropylene	Exfoliated nanoclay	Barrier properties	Beverage containers, films
Natural Rubber	Silver	Antimicrobial	Latex gloves
Nylon 6	Exfoliated nanoclay	Barrier	Auto fuel systems

Regarding their market, this one can be divided considering their end-use application, which includes packaging, automotive, aerospace, defence, electronics, semiconductors, energy and construction.¹³ The global PNC market is constantly growing and some experts foresee that it will reach a value of 11,549 million dollars by 2022.¹³ The driving forces for the PNC market raise are the automotive and packaging industries, which have a rising demand in PNC materials, combined with the infrastructural expansion in emerging economies, such as India.¹³ The automotive industry is of special importance in the current PNC market due to stringent government regulations related to automotive emissions standards.^{3,6,7} The excellent mechanical and physico-chemical properties of PNC allows the replacement of some metal components by polymer-based materials, leading to a reduction in the overall weight of the vehicle combined with an increase fuel efficiency of the engine. Both effects will diminish fuel consumption and, consequently, will reduce CO₂ emissions, which is of special importance due to environmental concerns regarding climate change.^{3,6,7} Indeed, PNC find application in a widespread range of applications within the automotive industry, including engines and powertrains, suspension and braking systems, exhaust systems, frames and body parts, paints, coatings and tyres,¹⁴ as it is schematised in Figure 1.4.

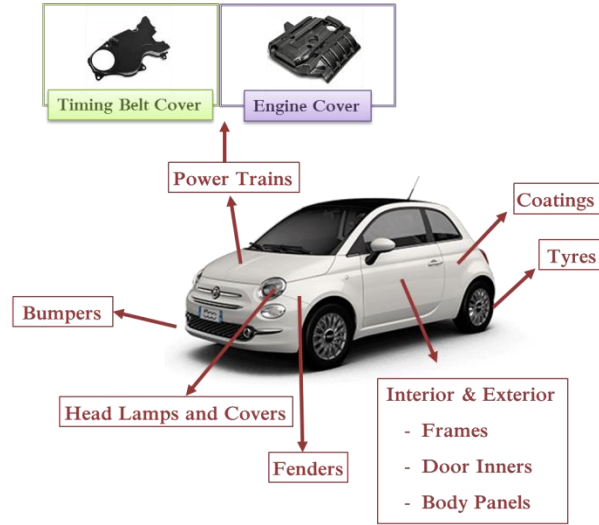


Figure 1.4. General uses of PNC in component parts of automobiles.

Especially in the automotive sector, it will be of great importance the development of PNC with electrical conductivity, expanding their field of application. As it is broadly known, the addition of conductive fillers to polymer matrices yields to polymer composites which are also conductive and can find application as electromagnetic interference (EMI) shelters,¹⁵ anti-static components,¹⁶ strain sensors,^{17,18} lighting strike protection,¹⁹ among others. Indeed, the suitable application of a PNC is conditioned by its own electrical conductivity, as summarize in Table 1.2.

Table 1.2. Minimum electrical conductivity value required in a material according to its final application.²⁰

Application	Electrical conductivity, σ (S/cm)
Electrostatic Dissipation	$10^{-6} - 10^{-8}$
Electrostatic Painting	$10^{-4} - 10^{-6}$
EMI Shielding	$10^{-3} - 10^{-1}$
Lighting Strike Protection	$>10^{-1}$

In the preparation of conductive PNC, graphene seems to be ideal nanofiller owing to its outstanding electrical properties, which will be properly detailed in section 1.2.1. Therefore, graphene-based PNCs provide a new set of light-weight materials suitable for the replacement of metallic components in vehicles, not only in structural body parts but also in applications where electrical conductivity is required. For instance, PNC with electrostatic dissipation properties can be

used in the production of fuel lines and systems, reducing the risk of explosions and ensuring the user safety. Another application of conductive PNC is as replacement of common metal cages used as EMI shelters in automobiles and aircrafts. A significant advantage of graphene-based PNC, it is that they can act as multifunctional structures, being of great interest for high-demanding sectors such as aerospace, aeronautic and automotive. These multifunctional structures are able to simultaneously perform several tasks, reducing the number of components in the vehicle or aircraft with the corresponding weight saving. For instance, they can be used as external body panels with integrated electronic circuits or strain sensors. The former would avoid the incorporation of extra wirings and the latter is able to warn in case of failure during operation. Another possibility, that might be achievable in a long-term future, is the dual functionality of doors, frames and hoods in electric cars, which may act as structural components and batteries simultaneously, significantly reducing weight and cost. This application is not feasible with the current available technology, but provides an example of the prospective applications of graphene based PNC.

With regard to this thesis research, its main purpose is the preparation of thermoplastic PNC using commercial graphene as nano-reinforcement. The objective is to develop multifunctional materials which might be of relevance for demanding sectors such as the automotive and aeronautic. Accordingly, the following sections of this chapter focus on graphene and graphene-polymer nanocomposites. A summary of the most significant drawbacks and limitations that have hampered graphene-polymer nanocomposites applications are included and, moreover, several chemical strategies suggested in the literature to enhance graphene applications in this field are outlined.

1.2. Graphene

This section is mainly focused on describing graphene's characteristics and properties, followed by a description of the several current methodologies available for its production. Special emphasis is placed on the industrial scalability of each production route and the quality of the obtained graphene, since both parameters will condition its feasible final applications.

1.2.1. Properties and characteristics

A ground-breaking achievement took place in 2004 at the University of Manchester, where graphene, an atom-thick 2D-crystal considered thermodynamically unstable, was isolated for the first time.^{21,22} Andre Geim and Kostantin Novoselov obtained free-standing graphene monolayers

from graphite by using a simple micromechanical exfoliation technique, which will be described in section 1.2.2. Since then, graphene has drawn a lot of attention from both academia and industry due to its outstanding properties, which make it a multifunctional material suitable to be used in diverse applications. Among its most remarkable properties are the greatest measured electron mobility at room temperature ($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$),²³ superior mechanical properties with a Young's modulus of 1 TPa and intrinsic strength of 130 GPa,²⁴ very high thermal²⁵ and electrical conductivity²⁶ ($>3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ and $6 \times 10^5 \text{ S/cm}$, respectively), complete impermeability to gases,²⁷ ability to sustain extremely high densities of electric current²⁸ and, in addition, it can be chemically functionalized as will be extensively described in section 1.4.

This exceptional combination of properties derives from graphene's molecular structure, which is composed of carbon atoms arranged in a hexagonal pattern. The backbone structure of graphene, which is responsible of its extraordinary mechanical performance, is built by overlapping sp^2 hybrid orbitals of adjacent atoms, Figure 1.5.A. Regarding its excellent electron mobility properties, they originate from the existence of p orbitals which form π state bands that delocalize the electrons over the whole graphene sheet, Figure 1.5.B.

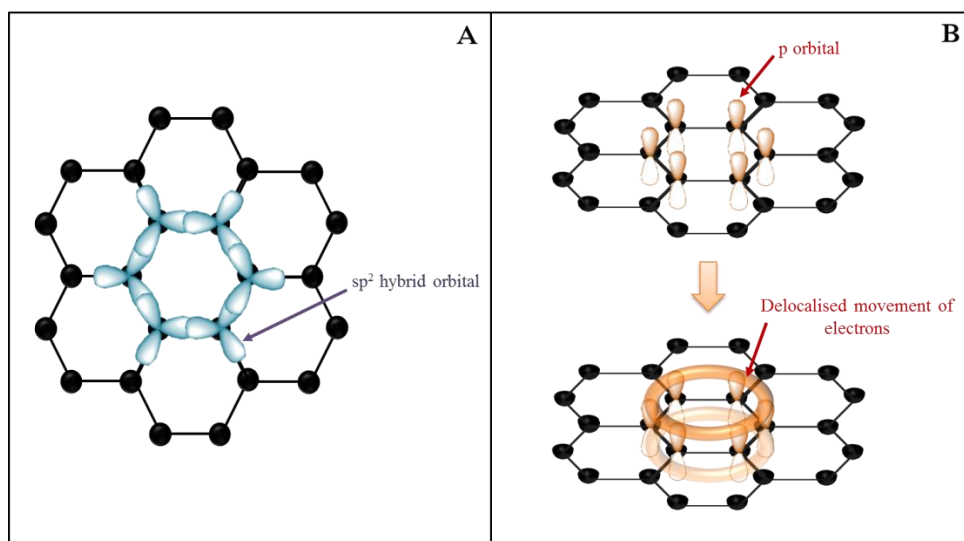


Figure 1.5. Schematic representation of: (A) overlapping established between contiguous carbon sp^2 hybrid orbitals and (B) p orbitals responsible of the formation of a π state band which delocalise the electrons.

Graphene can be considered as the basic building block of all other graphitic carbon allotropes, since graphite, carbon nanotubes (CNTs) and fullerenes can be obtained by stacking, rolling or wrapping, respectively, graphene monolayers as illustrated in Figure 1.6.²⁹

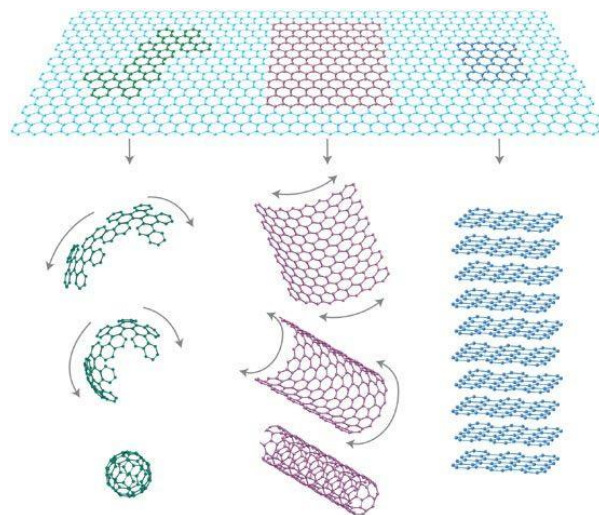


Figure 1.6. Schematic representation of graphene monolayer as a building block of fullerenes (left), CNTs (center) and graphite (right). Reproduced with permission from Ref.[²⁹]. Copyright 2007, Nature Publishing Group.

The many superior graphene's properties aforementioned justify the widespread interest that this material has generated worldwide. Indeed, it can be used in potential applications such as electromechanical systems,³⁰ strains sensors,^{18,31} electronics,³² hydrogen storage,³³ field effect transistors,³⁴ solar cells,^{35,36} supercapacitors^{37,38} and high-end nanocomposite materials,^{4,39-41} among others. Nevertheless, the superlative graphene's properties listed above have only been measured in suspended high-quality defect-free graphene monolayers obtained by micromechanical exfoliation, which is a non-scalable, very expensive technique for using graphene in practical application.

Up-to-date, there are several techniques to produce graphene, but none of them is able to provide graphene with equivalent characteristics to those mentioned before.⁴² This topic will be further analysed in section 1.2.2, where some of the most relevant graphene production methods and their scalability are described. As will be explained, each production method provides graphene with different intrinsic properties, leading to different types of graphene which are commonly labelled as graphene related materials (GRMs). The properties of a particular GRM depend on the quality of graphene's lattice, type of defects, lateral dimensions, thickness, surface chemistry, and so on, conditioning the pool of applications that can utilize it.⁴² Nowadays, R&D is dealing with the

challenge of developing a production method able to provide well-defined high-quality graphene in bulk quantities, which will ensure graphene implementation in high-demanding fields such as electronics. Until then, PNC field has become the main focus of industrial application of graphene, since some of the already mass-scale available GRMs are suitable as nanofillers.¹

1.2.2. Preparation routes and scale up

Generally, graphene production routes can be classified by bottom-up and top-down approaches. In the bottom-up methods GRMs are directly synthesized from carbon sources by several methods, such as chemical vapour deposition (CVD), epitaxial growth on SiC, self-assembly of organic molecules, among others. Nevertheless, top-down approaches involves the synthesis of GRMs from the exfoliation of graphite or graphite derivatives, such as graphite oxide. By only taking into consideration the price of the starting material, it seems quite clear that top-down approaches are more adequate for large scale production of graphene, since graphite is a commodity material which is expected to reach an annual global production of 4.5 million tons by 2020.⁴³

1.2.2.1. Bottom-up approaches

1.2.2.1.1. Chemical vapour deposition (CVD)

CVD is a very useful technique to produce high-quality defect-free graphene sheets suitable to be used in devices.⁴⁴ Overall, the procedure is carried at high temperature and consists in exposing a metal surface to different hydrocarbon precursors, which can be gases (methane, ethylene or acetylene), liquids (hexane⁴⁵ and pentane⁴⁶) or even solids, such as food, insects and waste.⁴⁷ The procedure starts with the decomposition and pyrolysis of the hydrocarbons at high temperature, which generates carbon atoms able to nucleate on the metal surface and then the nuclei grow into larger domains, providing large surfaces of graphene, as schematised in Figure 1.7. This method can produce graphene monolayer⁴⁸ or multilayer,⁴⁹ depending on the selected conditions and growing substrate. The electrical conductivities measured for CVD graphene are generally lower than those of micromechanically exfoliated graphene, since CVD graphene is polycrystalline and there are boundaries between graphene grains which scatter the charges and, consequently, reduce graphene's conductivity. In order to overcome this inconvenience, recent efforts have been invested on CVD growing of graphene on single crystals of copper,^{50,51} yielding to single-crystal graphene with enhanced electrical conductivity, since the formation of grain boundaries are avoided.

Currently, there are different types of CVD methods available, such as plasma-enhanced CVD,⁵² thermal CVD,^{53,54} hot/cold wall CVD^{55,56} and many others. Its main drawbacks rely on the high-expenses derived from the large energy consumption required and because CVD graphene needs to be transferred from the growth surface to the surface of interest. This transferring process can be very challenging due to the chemical inertness of graphene and it implies the incorporation of wrinkles and defects to the as-produced graphene, diminishing its properties. Despite its inconveniences, CVD remains as one of the most successful methods for the production of large areas of high-quality graphene suitable for niche applications in the electronic field, such as touch screens.⁴² Accordingly, several research groups have focused their attempts towards CVD up-scaling. Nonetheless, its price is to elevate to be employed as filler in PNC.

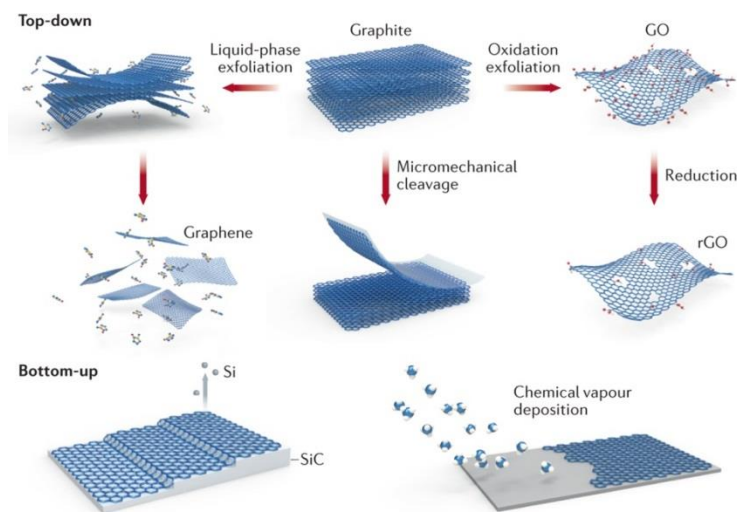


Figure 1.7. Schematic representation of some of the above described methods for graphene production. Reproduced with permission from Ref. [57]. Copyright 2017, Nature Publishing Group.

1.2.2.1.2. Epitaxial growth on SiC

Silicon carbide, SiC, can be also used as precursor for graphene production. The process consists in the sublimation of silicon atoms from the SiC wafer surface, yielding to a graphitized surface,⁵⁸ as schematised in Figure 1.7. This technique provides very high-quality graphene, in terms of structure, with lateral dimensions approaching hundreds of micrometres.⁵⁹ Its major drawbacks are the high price of SiC wafers and the large energy consumption required, since the process takes place at temperatures higher than 1,000 °C. Accordingly, graphene grown on SiC

wafers will be limited to be used in niche applications, since mass scale production is not feasible with current technology.

1.2.2.1.3. Self-assembly of organic molecules

Another strategy consists in building graphene by the precise self-assembly of chemically engineered structural units.⁶⁰ These graphene building blocks are provided with coupling sites able to react after the application of an external stimulus. In this method, it is exerted atomically control over the resulting structure, and consequently, very high-quality graphene is yielded. Nevertheless, the process requires the use of high temperatures, which increases the cost of the as-prepared graphene and, also, the obtained materials needs to be transfer from the growing substrate to the desired surface, which difficult the task. Its possibilities for being up-scaled are very limited and, consequently, its application for graphene production as filler in PNC is totally discarded.

1.2.2.2. *Top-down approaches*

1.2.2.2.1. Micromechanical exfoliation

Micromechanical exfoliation, commonly known as the scotch tape method, is the simplest procedure to obtain free-standing graphene.^{21,22} The procedure consists in peeling off graphene layers from a piece of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) by repeated exfoliation and, then, graphene is transferred to the desired substrate, as displayed in Figure 1.7. This preparation method still provides the highest quality crystals, but it is only useful in lab scale experiments and for fundamental studies, since it is not possible to scale it up.

1.2.2.2.2. Liquid-phase exfoliation

Liquid-phase exfoliation method has been envisaged as a very promising method for the up-scaled production of GRM suitable to be used as nano-reinforcement in polymer nanocomposites.⁴ The procedure involves a first stage of graphite dispersion in an organic solvent, which in some cases might require the use of surfactants. Afterwards, graphite is exfoliated with the aid of ultrasounds, as schematised in Figure 1.7, followed by a purification step.

The selected solvent must have a similar surface tension than that of graphene (>40 mJ/m²) to be able to surpass the van der Waals interactions between contiguous graphene sheets in graphite, ensuring its exfoliation.⁶¹ In general, the most commonly used solvents are N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or N,N-dimethylformamide (DMF).⁶¹ Another very important parameter that needs to be optimized is the sonication time. Longer times provide suspensions with higher concentration of

few layers or monolayer graphene at the expenses of energy consumption, but at the same time sonication might deteriorate graphene itself, by reducing its lateral dimensions. After exfoliation, the resulting suspension is composed by thick graphite flakes and graphene flakes with a number of layers ranging from 1 to 10; both components can be easily separated by ultracentrifugation. Another parameter to be optimised is centrifugation speed. High speeds yields to thin graphene flakes but with small lateral dimension, which may be not convenient for its use as polymer nano-reinforcement, which required a minimum lateral size of 10 μm .⁶²

In summary, liquid phase exfoliation is a simple and fast technique which provides large quantities of graphene. Nevertheless, it is not an environmentally-friendly technique as large amounts of highly reactive and toxic solvents are required. With the aim of transforming liquid phase exfoliation into a greener method, some researchers are directing their attempts toward the use of eco-friendly solvents.⁶³

1.2.2.2.3. Reduction of graphene oxide

This method shares some similarities with the liquid-phase exfoliation method previously described since it also implies graphite oxide exfoliation in a liquid media. However, two additional steps are required: i) oxidation of graphite to obtain graphite oxide and ii) conversion of the exfoliated graphene oxide (GO) sheets into graphene by reduction. This procedure has been extensively described in the literature since it exhibits a very high-yield and its scalability is very feasible.

The first step involves graphite oxidation. Several oxidation protocols have been described in the literature, such as Hummer's method,⁶⁴ Brodie's method,⁶⁵ Staudenmaier's method,⁶⁶ which require the use of strong and hazardous chemicals that ought to be avoided. Accordingly, some other methods which are less polluting and safer have been also published.⁶⁷ After addressing graphite oxidation, graphite oxide can be easily exfoliated in water or organic polar solvents, such as tetrahydrofuran (THF), DMF, NMP and ethylene glycol, in order to obtain GO.

GO is a heavily oxygenated graphene sheet with hydroxyl and epoxy groups on its basal plane and with carbonyl and carboxyl groups located at the edges of the graphene sheet,³⁹ as shown in Figure 1.8. The presence of these functional groups covalently attached to graphene surface dramatically diminishes graphene's electrical conductivity due to the disruption of the conjugated electronic structure induced by them. The obtained GO is usually considered to be an insulator and, thus, it is unsuitable for most conductive applications including conducting PNC. Nevertheless, the covalent functionalization of GO is partially reversible and some electrical conductivity can be

recovered after reducing GO to obtain reduced GO (rGO), which structure has been included in Figure 1.8. Several chemical reducing agents can be used to obtain rGO such as hydrazine monohydrate,⁶⁸ sulphur-containing compounds,⁶⁹ hydroquinone,⁷⁰ hydroiodic acid (HI),^{71,72} among others. Furthermore, GO reduction can also take place by thermal treatment, which requires the application of a fast heating rate until reaching a temperature of approximately 1,000 °C under inert atmosphere. The efficiency of the process is strongly related to the pressure generated by the sudden heating of the sample, which should be able to counteract the van der Waals forces that hold together the graphene sheets, ensuring the exfoliation of the flakes.^{73,74}

In general, thermal treatments are more efficient in the elimination of oxygen functionalities and in restoring of graphene sp^2 network, resulting in rGO with higher electrical conductivity. Nevertheless, none of the reduction strategies currently available are able to completely recover the graphene's conductivity to its starting value. This is mainly attributed to the presence of remaining lattice defects after GO reduction,^{75,76} as seen in Figure 1.7 and 1.8. Therefore, in rGO there are some isolated conductive regions where graphene structure is fully recovered and electrons are required to hop between them, reducing the overall conductivity of rGO below the one of pristine graphene.⁷⁷ Despite the reduction in rGO conductivity, it should be said that it is a proper nano-filler to be used in the development of conductive PNC, as long as very high electrical conductivity values are not required in the final nanocomposite.

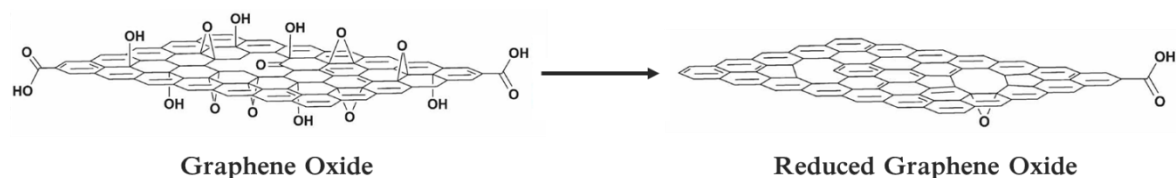


Figure 1.8. Representation of the chemical structure of GO and its reduced derived, rGO. This Figure has been adapted from the Ref. [78] with the permission from Ref. [78]. Copyright 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

1.2.2.2.4. Electrochemical exfoliation

This method uses graphite as an electrode, a liquid solution (electrolyte) and an electrical current which is used to exfoliate graphite.^{4,79,80} The process can take place via anodic oxidation or cathodic reduction reaction of the graphite electrode. The use of the cathodic reaction has the main advantage of providing graphene with higher quality, since the exfoliation proceeds in non-oxidizing conditions where the cations are intercalated between the graphite layers.⁷⁹ On the other

hand, the anodic reaction, which is the most commonly reported in the literature, provides a material that resembles GO in terms of its oxidation state,⁸⁰ and consequently it is not a suitable route in order to produce GRM suitable in the production of conductive PNC. On the bright side, the anodic reaction provides an interesting environmentally friendly alternative route to produce GO, avoiding the use of toxic and inflammable chemicals used in most common GO production methods.

The main advantage of electrochemical exfoliation process is that graphite exfoliation happens in a single step that proceeds over a period of time that can range from minutes to hours, in contrast to all the previously described methods, which require longer times and more complex multi-step procedures. Consequently, this method can be scale-up and the as-produced graphene can be used in the PNC field, as long as it has lateral dimensions larger than 10 μm , which is required to mechanically reinforced a polymer matrix.⁶² Its main drawback is mainly related with the high cost of the ionic liquids usually used as electrolytes.

1.2.2.3. Summary

In Figure 1.9 GRMs obtained by some of the aforementioned methods are categorized taking into consideration their structural quality and price, since both parameters will limit their possible application.⁴²

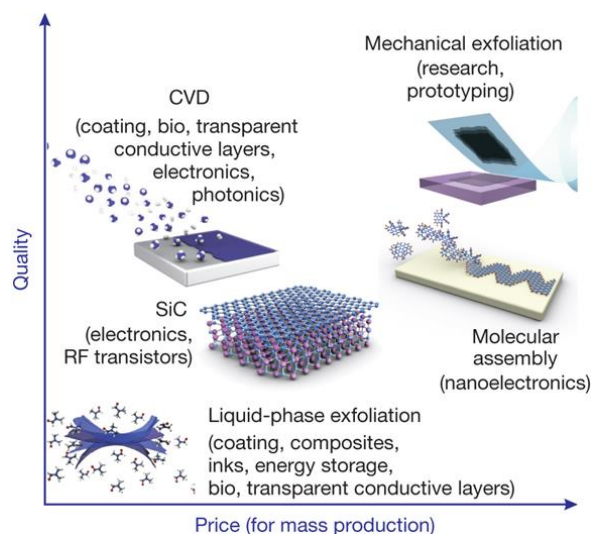


Figure 1.9. Classification of GRM according to their structural quality and price. Reproduced with permission from Ref. [42]. Copyright 2012, Nature Publishing Group

For high-quality graphene production, CVD and epitaxial growth on SiC methods are more attractive than micromechanical method in terms of price. Nonetheless, none of these techniques provides high-quantities of graphene at a low cost, which is compulsory if graphene is aimed to be used in PNC. On the other hand, top-down approaches are potential candidates for mass-scale production of graphene for PNC applications, especially liquid phase exfoliation and reduction of GO. Furthermore, top-down methods use graphite or its derivatives as starting materials which offers a significant reduction of the price in comparison with bottom-up methods.

1.3. Graphene polymer nanocomposites

1.3.1. Common processing techniques used for polymer nanocomposite preparation

There are several factors that condition the overall performance of PNC, such as: i) size, aspect ratio and surface area of the integrated nanoparticle, ii) volume fraction used, iii) compatibility or affinity established between matrix and nanoparticle and iv) nanoparticle dispersion.⁶

As mentioned in section 1.1, the enhanced performance of nanoparticles when compared with their micron-sized counterparts, is mainly related to the enhanced surface-to-volume ratio which magnifies the importance of interfaces.⁵ Nonetheless, if the nanoparticles are agglomerated within the matrix, their surface-to-volume ratio diminishes and, as a result, the effect of the nanofiller incorporation is not fully exploited to its maximum potential. Consequently, nanofiller dispersion is a key parameter in order to obtain nanocomposites with enhanced performance. In general, nanoparticles have a natural tendency to restack within the polymer matrix owing to their high surface area, which generates high inter-particle interaction between them. A poor dispersion leads to the presence of agglomerates into the matrix, which has detrimental effect on the macroscopic properties of the nanocomposites, such as thermal stability, mechanical and electrical performance. Consequently, the method selected for the preparation of the nanocomposite must be carefully optimized to achieve a uniform particle distribution, minimizing its re-agglomeration. Three main preparation strategies are commonly reported in the literature: solution compounding, melt blending and *in-situ* polymerization.

Apart from the nanocomposite processing, a very useful strategy to reduce agglomeration consists in increasing the interfacial adhesion between the filler and the matrix, which will additionally ensure an efficient load sharing between both components. Several strategies have been

developed in order to tailor the interfacial interaction between graphene and polymer matrices, which implies the chemical functionalization of graphene, polymer matrix or both. Some of the most relevant strategies for this study have been included in section 1.4.

1.3.1.1. *Solution compounding*

This strategy is very simple and consists in mixing a graphene-based suspension with a polymer solution. The mixing can be assisted mechanically, by shear forces or with ultrasounds. Then, the resulting suspension can be either cast into a mould or precipitated in a solvent in which the polymer is insoluble, yielding to graphene encapsulation within the polymer molecules. The former requires the subsequent evaporation of the solvent, which can cause the agglomeration of graphene and might be very complex when solvents with high boiling point are used, whereas the later implies additional steps of filtration and drying.

Generally, solution compounding provides appropriate graphene dispersion and it is quite versatile, since several solvents can be used for graphene dispersion and to dissolve the polymer. For this reason, it has been widely reported in the literature.⁸¹⁻⁸⁹ Nevertheless, its main applications are mainly limited to lab-scale experiments since it implies the use of large amounts of toxic solvents and thus, it is not an eco-friendly and scalable technique.

1.3.1.2. *Melt blending*

The melt mixing procedure usually takes place in an extruder and consists in melting the polymer at high temperatures, to subsequently mix it with graphene (in a dried powder form) under high shear conditions. Several studies have proven that the degree of filler dispersion attained by melt blending is not as adequate as for solution compounding or *in-situ* polymerization.^{90,91} Nonetheless, it is the most feasible method for the production of bulk quantities of graphene-based thermoplastic nanocomposites, since it is fast, inexpensive, relatively simple, it does not require the use of solvents and, very importantly, it is compatible with many current industrial processes.⁹² Indeed, several PNC with graphene have been prepared by melt compounding.^{90,93-101} Special precautions should be placed on the optimization of the processing conditions, such as temperature and shear rate. The former might cause the polymer degradation, whereas the use of high shear forces, commonly required to achieve a good dispersion, might cause graphene breakage, which is not desirable in the reinforcement of polymer matrices.

1.3.1.3. *In-situ* polymerization

In-situ polymerization procedure implies filler dispersion within neat monomer or monomer solution, followed by its polymerization.³⁹ In some cases, graphene can be used as growing platform of the polymer chains, obtaining a covalent bonding between both components. Some of these strategies are further detailed in section 1.4.1.1. However, *in-situ* polymerization can also be used to obtain non-covalent composites of polypropylene,^{102,103} polyethylene,¹⁰⁴ poly(methyl metacrylate)¹⁰⁵ and polypyrrole,¹⁰⁶ among others. In fact, it was the strategy used in the preparation of the first commercially available nylon-6/exfoliated montmorillonite nanocomposite.^{10,11}

The advantage of this procedure is that high dispersion levels are obtained, yielding to significant improvements in the nanocomposite properties. Nevertheless, this procedure only allows the incorporation of small loadings of graphene due to the increase in the viscosity during the polymerization process.⁴

1.3.2. Percolation theory: fundamental aspects in nanocomposites

In this thesis research, graphene has been selected as the optimum nano-reinforcement in order to prepared PNC with electrical conductivity. Consequently, the electrical percolation theory will be briefly explained in this section since it will be continuously mentioned throughout the next chapters.

The addition of conductive fillers, such as graphene, yields to conductive composites. In the case of a random distribution of the filler, a conductive network is formed within the matrix at a specific filler loading, which is commonly referred to as the percolation threshold concentration, ϕ_c .¹ The nanocomposites with filler loading below the ϕ_c remain as insulators, whereas at the proximities of the ϕ_c its conductivity suddenly rises. Figure 1.10 shows the evolution of composite conductivity versus filler loading, which takes the shape of a sigmoid where three different regimes can be perfectly distinguish: insulating, percolating and conductive. These changes in the conductive behaviour can be easily understood taking into consideration the microstructure of the conductive network within the polymer matrix. There are two extreme scenarios, the insulator and the conductive. In the former, the amount of filler incorporated is not sufficiently high to form a conductive network within the matrix and the electrons cannot flow due to the lack of available paths, whereas in the latter, the filler loading is sufficiently high and a directly connected network is formed allowing the movement of the electrons. Between these two scenarios, there is a middle

state where the fillers are not in direct contact but are connected via electron hopping, allowing the flow of the electrons but in lesser extent than when a direct network is formed.¹

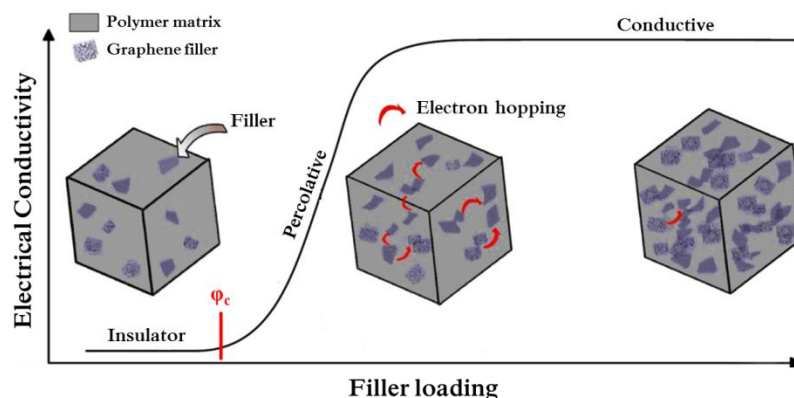


Figure 1.10. Schematic representation of the electrical conductivity mechanism in a composite with increasing graphene loading. This figure has been adapted from Ref. [1]

The formation of the percolating network is directly related with filler dispersion, and as a consequence, a broad number of chemical strategies have been suggested in the literature in order to improve filler dispersion, resulting in lower ϕ_c . Some of the most relevant chemical strategies aimed to improve graphene dispersion in polymer matrices will be described in next section. Another parameter of special relevance for the formation of a percolating network is the aspect ratio of the filler. Several research works based on modelling or empirical results have shown that fillers with large aspect ratio provide lower percolation thresholds.^{107,108} In this sense, graphene or GRM seem to be ideal candidates for achieving conductive nanocomposites at low filler loadings owing to their high aspect ratio. Nevertheless, the processing conditions selected for the nanocomposite preparation might also have an influence on the ϕ_c value, since they can diminish the aspect ratio of the nanofiller through wrinkled or breakage, which will hinder the formation of the conductive network.

1.4. Strategies for graphene functionalization with polymer chains

The relevance of attaining a high filler dispersion and filler/matrix interfacial adhesion to obtain PNC with enhanced or even new properties has been explained in section 1.3. Several strategies have been published to enhance graphene dispersion and its interaction with the polymer matrix, being the covalent graphene-polymer bonding one of the most successful strategies.¹⁰⁹⁻¹¹² Nevertheless, the utility of this approach is hindered by the low graphene loading that can be covalently incorporated to the polymer matrix, which is mainly limited by steric hindrance. Other very frequently used strategy is focus on graphene functionalization with discrete molecules. The main aim of this route is to develop non-covalent supramolecular interactions between filler and matrix, which is expected to increase the interfacial adhesion between both components. This approach is not entirely effective due to the low degree of physical interactions established between both components and it is not adequate for graphene's compatibilization with non-polar matrices, such as polyethylene or polypropylene. Alternatively, an additional approach was designed with the aim of overcoming the main drawbacks of the two abovementioned strategies. This strategy consists in the functionalization of graphene with low-molecular-weight polymer chains which are similar in nature or miscible with those of the polymer matrix to be reinforced. Then, this polymer modified graphene (PMG) will be used as filler on the cognate polymer matrix. The structural similarity between the polymer anchored to the graphene surface and the host polymer matrix guarantees a high density of supramolecular interactions, which are expected to ease graphene dispersion and to enhance filler/matrix interaction. This is the selected strategy to be used during this thesis research and it can be even aimed to non-polar polymer matrices, as described in chapter 5.

Up-to-date, there is a large number of papers in the literature upon graphene chemical modification to improve its dispersion and adhesion within a polymer matrix and reviewing them all is not possible. Therefore, in this chapter only some routes in which graphene has been functionalized with polymer chains will be described. Moreover, special emphasis will be placed on those studies in which the PMG has been used as reinforcing filler on a cognate polymer matrix.

In general, polymer modification of graphene can be classified in covalent or non-covalent strategies. Among the covalent strategies, two main approaches are discerned: *grafting-from* and *grafting-to*. In the former graphene is used as growing platform of the polymer chains, whereas the later consists in the direct coupling of graphene or pre-functionalized graphene with the polymer chains, which should be provided of reactive chemical moieties. Both approaches are schematized in Figure 1.11 and will be broadly described in this section. Special attention will be place on the *grafting-to* techniques, since they are wider in scope and yields to a lower deterioration of graphene

basal plane, preserving in a greater extend its intrinsic electronic and charrier transport properties, which is desirable in the development of conductive PNC.

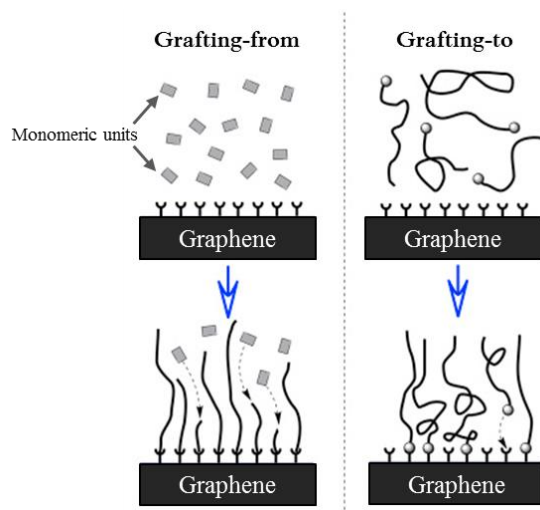


Figure 1.11. Schematic representation of *grafting-from* and *grafting-to* approaches for the covalent functionalization of graphene with polymer chains. This figure has been adapted and reproduced with the permission from Ref. [113]. Copyright 2016, Elsevier Inc.

1.4.1. Covalent strategies

1.4.1.1. *Grafting-from approaches*

This strategy relies on the immobilization of the polymer-growth initiator molecules onto graphene surface via covalent bonding, followed by surface-initiated monomer polymerization.^{114,115} In principle, no steric hindrance issues are expected since the polymer is directly grown onto graphene's surface, allowing its functionalization with relatively high molecular weight polymers. The covalent grafting of the initiator is usually performed onto GO or rGO due to the presence of several oxygenated functional groups with wide chemical reactivity.^{109,110,116-124} 'Neat' graphene can also be used, despite its low reactivity, but in this case additional functional groups need to be incorporated onto its surface to target the initiator incorporation, which is usually achieved via diazonium chemistry.^{125,126} *Grafting-from* strategies are very interesting since the location and amount of initiator along the surface can be chemically controlled, being the latter of special relevance since it will limit the final polymer grafting density. Currently, there are several *grafting-from* polymerization routes, but the most frequently reported is atom transfer radical polymerization (ATRP).^{116-122,125} The length of the polymer chain can be easily

controlled by ATRP and it allows the polymerization of a wide number of monomers. In addition, block copolymers can also be synthesized by ATRP because of the living radical process.

An example of ATRP onto GO surface was published by Gonçalves et al.¹¹⁹. In this study, the initiator, 2-bromo-2-methylpropionyl bromide (BMPB), was covalently attached to the carboxylic groups present at GO edges and then, poly(methyl methacrylate) (PMMA) was polymerized. The as-produced PMMA-functionalized GO was used as reinforcement filler in PMMA, yielding to a significant enhancement in the mechanical properties which was ascribed to an efficient load transfer from the matrix to the filler. The mechanical improvements previously mentioned were much higher than those obtained for a PMMA nanocomposite prepared with GO. In another work, Fang et al.¹²⁵ polymerized polystyrene (PS) onto rGO surface, via ATRP polymerization, and then the as-prepared functionalized rGO was used as filler into PS matrix, yielding to an increase of 57% and 69.5% of Young's modulus and tensile strength, respectively, in comparison with neat PS.

Apart from ATRP, other polymerization methods can be used, such as reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT),¹⁰⁹ polycondensation,¹²³ ring opening polymerization¹²⁴ and Ziegler-Natta polymerization.¹¹⁰ For instance, in the work published by Wang et al.,¹²³ GO was functionalized with polyurethane (PU) chains through a polycondensation reaction between poly(tetramethylene glycol) and ethylene glycol. Then, this functionalized GO was used as filler in a PU matrix, yielding to nanocomposites with enhanced thermal stability and improved mechanical performance due to the adequate filler dispersion and the stronger interface between both components. Indeed, the incorporation of 2 wt.% of PU-functionalized GO leads to an increase in the tensile strength and storage modulus of 239% and 202%, respectively.

1.4.1.2. Grafting-to approaches

Grafting-from techniques rely on the feasibility for the immobilization of the specific initiator onto the GRM surface, which in some cases might not be possible. Alternatively, the pre-synthesized polymer chains can be directly grafted onto graphene surface. This strategy might require some pre-functionalization steps of graphene surface, polymer chains or both, in order to provide them with the reactive centres for the coupling reaction. Unlike *grafting-from* approaches, *grafting-to* is significantly limited by steric hindrance owing to the huge size of graphene sheets, which will influence the functionalization degree obtained.

In general, *grafting-to* approaches can be classified into three main groups: i) the chemistry of GO or its reduced derivate (rGO), ii) cycloaddition reactions and iii) click coupling reactions.

In relation with the chemistry of GO, the most commonly employed reactions are esterifications^{111,112,127} and amidations^{128,129} between the carboxylic groups in GO and the hydroxyl or amine groups in the polymers. Nonetheless, several strategies apart from esterification and amidation have been reported owing to the broad chemical reactivity of GO and rGO.^{111,130-133} As an example, Salavagione et al.¹¹¹ covalently grafted poly(vinyl alcohol) (PVA) to GO surface through two different synthetic strategies, as schematized in Figure 1.12. One of them is a common esterification reaction, whereas the other requires the previous conversion of the GO carboxyl groups into its acyl chloride derivate which will further react with the hydroxyl groups of PVA via a nucleophilic substitution reaction. Both strategies lead to a material with superior thermal stability than pure PVA which could be used as filler in PVA nanocomposites.

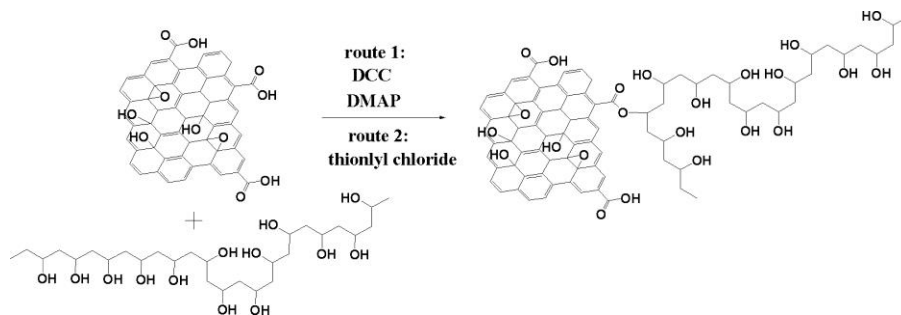


Figure 1.12. Different routes to covalently graft PVA chains onto GO surface, targeting their incorporation to GO edges. Reproduced with permission from Ref. [111]. Copyright 2009, American Chemical Society

Another example is reported by Hsiao et al.,¹³¹ in their work they functionalized thermally rGO (TrGO) with maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA), following the synthetic procedure schematized in Figure 1.13. Firstly, the residual epoxy groups in TrGO reacted with 1,6-diaminohexane via epoxy-ring opening. Then, the amine groups recently incorporated reacted with the maleic anhydride groups through a nucleophilic substitution reaction. The as-prepared PP-g-TrGO was used as filler in the preparation of isotactic PP nanocomposites, which showed a significant enhance of their thermal stability if compared to neat iPP. A very similar procedure than that designed by Hsiao et al.¹³¹ was used by Hong et al.¹³² for the covalent functionalization of maleic anhydride grafted poly(styrene-*b*-butylene-*b*-styrene) (SBS-g-MA) with rGO. Afterwards, modified rGO was used as filler in SBS and the mechanical and electrical properties of the nanocomposites were significantly enhanced due to the excellent interfacial interactions and homogeneous dispersion of the filler within the matrix. In addition, the nanocomposites exhibit

excellent, stable and reproducible piezo-resistivity performance under compression, yielding to materials with potential to be used as strain sensors.

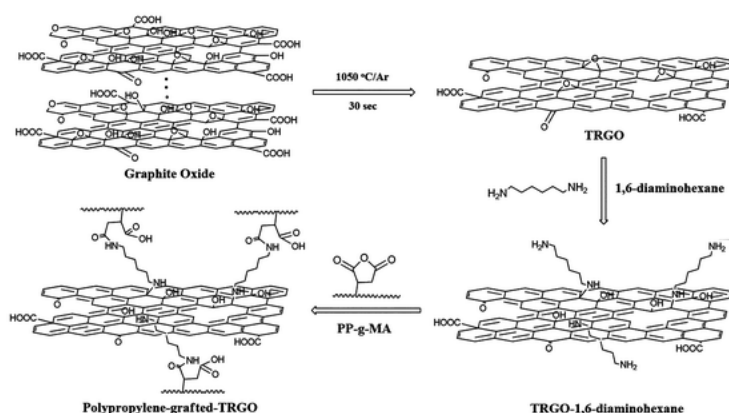


Figure 1.13. Schematic procedure for the functionalization of TrGO with PP chains. Reproduced with permission from Ref. [131]. Copyright 2011, The Royal Society of Chemistry.

All the aforementioned strategies make use of the reactivity of GO or rGO, but other strategies based on the covalent bonding of polymers directly onto graphene surface have also been reported, including cycloaddition and click coupling reactions. These are of special relevance when the PMG is aimed to be used as conductive filler in PNC, since the quality of its basal plane is preserved in a greater extent.

Among the cycloaddition strategies, nitrene cycloaddition is the most frequently addressed. It requires the use of polymers containing at least an azide moiety in its structure, which can be decomposed via thermolysis or irradiation, providing nitrene groups. These are highly reactive intermediates able to combine with free pristine C-C double bonds through a [2+1] cycloaddition reaction that proceeds in a single step. He et al.¹³⁴ reported a versatile strategy to address covalent functionalization of graphene with nitrene radical coming from discrete molecules or polymer chains. In their work, they furnished graphene surface with PS or poly(ethylene glycol) (PEG) chains. A more recent example was reported by Peña-Bahanmonde et al.,¹³⁵ in which a reaction between rGO and azido-functionalized polysulfone (PSU) chains was addressed. An alternative cycloaddition strategy is based on Diels-Alder reaction, which offers a promising pathway for graphene functionalization. Sarkar et al.^{136,137} showed that the sp² carbon atoms of graphene can easily react at room temperature with a range of functional dienes and dienophiles without catalyst assistance. For Diels-Alder coupling between polymers and graphene, the pre-synthesized polymer must incorporate a diene or dienophile group in its structure, which can belong to the polymer itself

or can be chemically incorporated. Up-to-date there are few studies addressing graphene functionalization with polymer chains via a Diels-Alder mechanism,¹³⁸ and certainly, to the best of our knowledge, only Yuan et al.¹³⁸ reported graphene functionalization using cyclopentadienyl end-functionalized PEG as diene. Nevertheless, this strategy has proven to be very effective for the covalent functionalization of CNT.¹³⁹⁻¹⁴¹

Click coupling reactions also provide a very useful tool for the direct covalent bonding of discrete molecules or polymer chains onto graphene surface. They are principally characterized for being wide in scope, easy to perform, insensitive to oxygen and water, thermodynamically and kinetically favorable which ensures high conversion yields, the obtained product is easy to isolate and purify and, moreover, have a high regio- and stereo-specificity.¹⁴² Three main reactions have gained great attention within the field of polymer and material science: the copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and the radical approaches thiol-yne and thiol-ene. Castelain et al.¹⁴³ evaluated their effectiveness in the functionalization of graphene with polyethylene (PE) chains and Figure 1.14 illustrates the reaction scheme for each approach.

CuAAC has been the most broadly used for graphene functionalization.¹⁴³⁻¹⁵⁰ In general, graphene needs to be previously functionalized with alkyne groups, whereas the polymer provides the azide groups which are required for the reaction to take place. As an example, Cao et al.¹⁴⁷ reported GO functionalization with poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene) (SEBS) via CuAAC in order to use this functionalized graphene as filler in PS. The PS nanocomposites showed a remarkably improved thermal stability and mechanical performance. Indeed, the incorporation of 2 wt.% of modified filler increased both tensile strength and Young's modulus by 78% and 73%, respectively, in comparison with neat PS. Nonetheless, CuAAC approach presents some important drawbacks: i) a previous pre-functionalization of graphene is required, ii) the reaction only occurs with terminal alkyne groups and iii) a copper catalyst is needed, which should be avoided owing to its toxicity and, in addition, it is difficult to remove from the reaction product. In contrast, thiol-yne and thiol-ene reactions do not required the use of metallic catalysts, providing a very interesting alternative to CuAAC. Both strategies follow a very similar mechanism, thiol-radicals are firstly generated by thermal or photochemical activation and then, they react with triple or double C-C bonds present in the reaction media. In both cases, the polymer must be provided with thiol functional groups for the reaction to proceed. In thiol-yne approach graphene must be pre-functionalized with alkyne groups (the source of triple C-C bonds), whereas thiol-ene proceeds directly onto graphene surface which acts as a hyper-conjugated alkene. The main advantage of thiol-ene approach is that graphene can be used directly in the reaction coupling, unlike the other

described click reactions. On the other hand, thiol-yne reaction is also very interesting because it allows the covalent bonding of two thiol-equivalents for each triple-bond, as depicted in Figure 1.14.

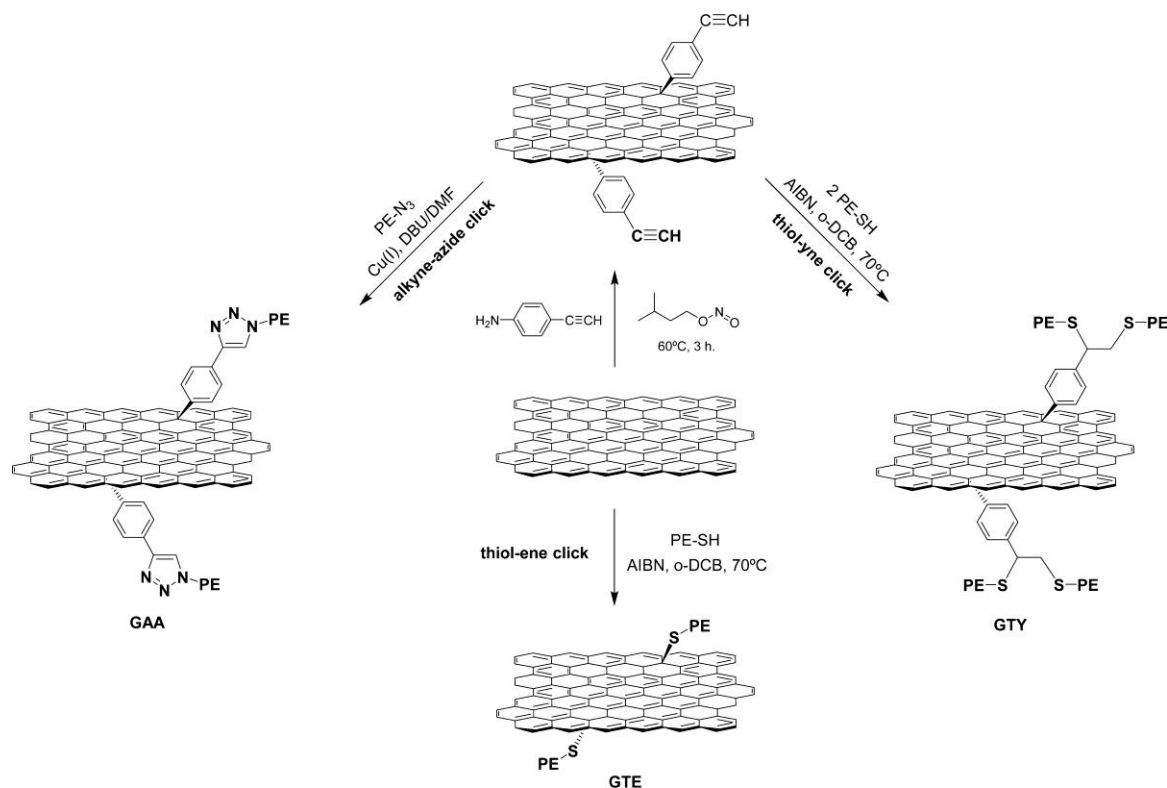


Figure 1.14. Reaction scheme for the covalent grafting of PE chains onto graphene surface following different click reaction approaches. Reproduced with permission from Ref. [143]. Copyright 2013, American Chemical Society.

Castelain et al.¹⁴³ covalently functionalized graphene with PE chains using the three click approaches previously described. Then, three different types of high density PE nanocomposites were prepared, each of them using a click-modified graphene. The results showed that the final performance of the nanocomposite, in terms of electrical, thermal and mechanical properties, significantly depends on the click reaction used for graphene modification. According to their results, thiol-ene approach must be highlighted as the most effective since it provides the nanocomposites with the best balance of properties.

1.4.2. Non-covalent strategies

All the afore-mentioned covalent functionalization strategies have proven to be effective in enhancing graphene dispersion and its interaction with the polymer matrix. Nonetheless, one of the main drawbacks of covalent functionalization is that disrupts the conjugation of graphene sheets, resulting in a functionalized graphene with reduced electrical conductivity. Alternatively, non-covalent graphene functionalization provides a useful tool to improve filler dispersion in PNC while fully preserving graphene lattice and, thus, its intrinsic properties such as electron mobility. Several non-covalent functionalization approaches have been reported, but the most widely employed are those based on π - π interactions and hydrogen bonding.

1.4.2.1. Functionalization via π - π interactions

This kind of interaction is commonly established between graphene's network and molecules or polymers with delocalized π electrons, in the form of aromatic rings, conjugated double bonds or both. Indeed, theoretical studies based on van der Waals density functional theory were performed by Björk et al.,¹⁵¹ they demonstrated the strong adsorption of aromatic structures and more generally π conjugated systems on graphene surface via π stacking.

Several polymers contain aromatic rings in their repetitive units, such as Kevlar, PS or Polyaryletherone-like polymers, and thus they can strongly interact with graphene through π stacking, yielding to nanocomposites with enhanced properties. Lian et al. have used Kevlar/graphene nanoribbon (GNR) as filler in polyvinyl chloride (PVC).¹⁵² The resulting nanocomposite (with 1 wt.% GNR) showed an improvement of about 72% and 106% in Young's modulus and yield strength, respectively. Nevertheless, not all the available polymers contain delocalized electrons in their structure, but they can still be used as long as they are previously pre-functionalized with aromatic structures. For instance, Zhang et al.¹⁵³ employed phenyl or pyrene terminated functionalized PEG to interact with rGO. The use of pyrene-end polymers was motivated by Green et al. work,¹⁵⁴ in which the strong affinity between graphene sheets and pyrene groups was highlighted. In addition, pyrene end-functionalized polymer can be easily synthesized by RAFT polymerization.^{155,156}

1.4.2.2. Functionalization via hydrogen bonding

Polymer adsorption onto graphene surface via hydrogen bonding might not be as strong as that previously described by π - π interaction but it is also frequently reported for GO and rGO, since oxygen-containing functional groups are required. In Liang et al.¹⁵⁷ work, the preparation of

PVA/GO nanocomposites with extraordinarily increased tensile strength and Young's modulus was reported. This outstanding mechanical performance was ascribed to strong hydrogen bonding interactions between oxygen-containing groups of GO and the PVA hydroxyl groups. Another example is provided by Salavagione et al.,¹⁵⁸ where rGO/PVA nanocomposites with high electrical conductivity were prepared.

The hydrogen-bonding effect has been further confirmed by other works where GO or rGO have been mixed with hydrophilic polymers, such as epoxy resin, PMMA, poly(acrylonitrile), poly(acrylic acid) and polyaniline.¹⁵⁹⁻¹⁶²

1.5. Hierarchical fibre-reinforced polymer composites

Initially, graphene was considered a potential candidate to replace carbon fibre (CF) unidirectional tapes or woven fabrics in conventional polymer composites, because of the extraordinary mechanical and electrical properties of mechanically-exfoliated graphene.⁴² Nonetheless, mechanical exfoliation of graphite is not a feasible production method for producing large quantities of high-quality graphene, as previously mentioned in section 1.2.2. Other graphene mass-scaled production techniques, yielding GRMs, have been developed but the intrinsic properties of these GRMs are significantly lower than those initially determined for mechanically-exfoliated graphene, yielding to a material which is not suitable in the replacement of CF.

The current importance of conventional continuous CF or glass fibre (GF)-reinforced polymer composite is very high, since they are being used in almost every type of engineering application. They are lightweight materials which combine superior mechanical performance with chemical and environmental resistance.¹⁶³ Their field of application is broad and mainly focus on structural components in diverse sectors, such as aerospace,¹⁶⁴ automotive,¹⁶⁵ marine,¹⁶⁶ sport goods¹⁶⁷ and civil infrastructures (bridges and buildings),¹⁶⁸ among others.

Fibre reinforced polymer composites (FRPCs) are characterized by possessing outstanding in-plane properties, such as tensile strength and modulus, which are mainly dominated by the fibre reinforcement.^{163,169} Nevertheless, they present relatively weak out-of-plane properties, such as interlaminar strength, yielding to the catastrophic failure of the whole material, and thus, limiting their application.^{163,169-171} Several strategies have been designed with the aim of improving their out-of-plane properties. The first envisaged approach made use of the textile technologies of weaving,¹⁶⁹ braiding,¹⁷² knitting, stitching¹⁷³ and z-pinning,¹⁷⁴ among others. These strategies

succeeded in improving the through-thickness performance of the material but at the expenses of deteriorating their in-plane properties.¹⁶⁹ This deterioration was ascribed to the disruption and damage of the carbon fibres.

A recent alternative for minimizing failure modes of conventional FRPC consist in combining continuous micron-reinforcements with nano-reinforcements, building a hierarchical structure with improved overall performance.^{163,175,176} The nature of the nano-reinforcement is variate and comprises GRM,¹⁷⁷⁻¹⁸⁴ CNT,^{163,171,182,183,185-191} clays,¹⁹² nanofibers,¹⁹³⁻¹⁹⁵ etc. Two main routes have been described in the literature in order to combine conventional fibre reinforcement with nano-scale fillers:¹⁶³ i) preparation of the PNC by dispersing the nano-reinforcement within the polymer matrix or ii) modifying the continuous fibres with the nano-scaled particles. The first strategy is very interesting due to its simplicity and compatibility with standard industrial techniques currently available for composites manufacturing. In this strategy, attaining optimal nano-filler dispersion within the matrix is, as for PNCs, a key factor. Therefore, in the case of selecting graphene as nano-scale filler, all the strategies described in section 1.4 can be applied to maximize filler dispersion. Generally, this strategy provides FRPC with improved interlaminar and interfacial shear strengths, ILSS and IFSS, respectively, delaying delamination issues.^{178,188,190} In addition, it also provides extra-functionalities to the final material, such a thermal^{184,188} or electrical^{188,191} conductivity in the case of incorporating GRM or CNT. Nevertheless, two main drawbacks are limiting its industrial implementation. Firstly, the addition of nano-reinforcement usually increases the matrix viscosity, which impedes fibre wetting and results in a poorly consolidate and highly porous FRPC that can be easily delaminated. Secondly, the continuous fibres might act as a nanoparticle filter,¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ creating a nanofiller concentration gradient along the thickness direction of the material that limits the composite performance.

The second strategy consists in modifying the primary fibres with the nano-scaled filler. This approach avoids the problem of agglomeration commonly observed in PNCs. In the case of selecting graphene as nano-filler, the chemical modification of the fibers can be attained by: i) direct growth on the fibres by CVD,¹⁹⁹ ii) electrophoretic deposition,²⁰⁰⁻²⁰² iii) chemical coupling reactions between graphene and the fibres¹⁷⁹ or iv) coating the fibres with graphene-containing sizings.^{177,180} The latter approach not only improves the fibre/matrix interaction and adhesion but also protects the fibre surface and it is the most feasible approach for up-scaling. CVD graphene growing onto fibres' surface provides little control over the uniformity of the grafted graphene, as for electrophoretic deposition, combined with a potential fibre damage, which yields to a reduction of the in-plane properties of the hierarchical composite.^{163,180} Regarding the chemical methods for

grafting graphene onto the fibre surface, it has proven to be an efficient approach for enhancing the interfacial properties at the expense of several reaction steps, which can be tedious, since both graphene and fibres need to be previously functionalised, Figure 1.15.

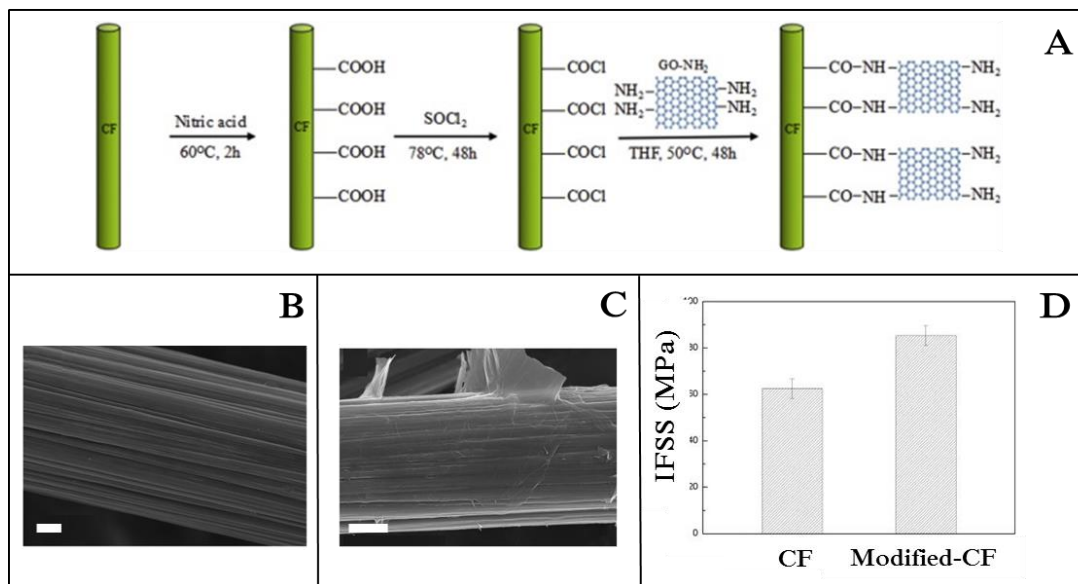


Figure 1.15. Schematic representation of the chemical functionalization of CF surface with graphene (A), SEM image of the pristine CF (B) and graphene functionalized CF (C), plot of the IFSS measured for the conventional CF composite and for the hierarchical CF composite, the former prepared with neat CF and the later with modified-CF. The scale bars included in B and C represent 1 and 2 μm , respectively. Adapted and reproduced with permission from Ref. [179]. Copyright 2016, Elsevier Ltd.

Nowadays, the majority of the published works regarding hierarchical polymer composite materials use a thermoset polymer as matrix, mainly because their manufacturing protocol is very well-established, especially in the aeronautic sector. Nevertheless, thermoplastic matrices are gaining significant attention to replace thermosets for polymer composite fabrication due to their many advantages,²⁰³⁻²⁰⁵ such as inherent flame retardance, high impact toughness, low moisture absorption, shorter manufacturing times, ability to be stored at room temperature indefinitely, reprocessing possibilities and, moreover, they can be repaired or joint by induction or resistance welding. The main difficulties related with the manufacture of thermoplastic FRPC are: i) high temperatures and pressures that are needed and ii) high viscosity of the polymer in the molten state which hinders the adequate consolidation of the final material. Despite the aforementioned difficulties in their processing, they are being investigated worldwide.

The main target of this work is focused on the preparation of thermoplastic PNC using graphene or chemically modified graphene as nano-reinforcement. The specific objectives are further detailed in chapter 2 and materials and characterization techniques are described in chapter 3. Three different matrices have been studied: poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene) (SEBS), isotactic polypropylene (iPP) and poly(ether ether ketone) (PEEK). The distinctive strategies developed to improve graphene dispersion within each matrix and the main results obtained for each PNC system are described in chapters 4, 5 and 6, respectively. Particularly, iPP and PEEK PNCs have been also explored for the preparation of hierarchical carbon-fibre reinforced polymer composites.

1.6. References

- (1) Marsden, A. J.; Papageorgiou, D. G.; Vallés, C.; Liscio, A.; Palermo, V.; Bissett, M. A.; Young, R. J.; Kinloch, I. A. Electrical Percolation in Graphene–Polymer Composites. *2D Mater.* **2018**, *5*, 32003.
- (2) Lopez-Anido, R.; Tarun R., N. *Emerging Materials for Civil Infrastructure: State of the Art*, American Society of Civil Engineers, Reston, VA, 2000.
- (3) Patel, V.; Mahajan, Y. Polymer Nanocomposites: Emerging Growth Driver for the Global Automotive Industry. *Handbook of Polymernanocomposites. Processing, Performance and Application*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 511–538.
- (4) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *90*, 75.
- (5) Kumar, S. K.; Benicewicz, B. C.; Vaia, R. A.; Winey, K. I. 50th Anniversary Perspective: Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications? *Macromolecules* **2017**, *50*, 714.
- (6) Müller, K.; Bugnicourt, E.; Latorre, M.; Jorda, M.; Echegoyen Sanz, Y.; Lagaron, J.; Miesbauer, O.; Bianchin, A.; Hankin, S.; Böhlz, U.; et al. Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 74.
- (7) Naskar, A. K.; Keum, J. K.; Boeman, R. G. Polymer Matrix Nanocomposites for Automotive Structural Components. *Nat. Nanotech.* **2016**, *11*, 1026.
- (8) Armstrong, G. An Introduction to Polymer Nanocomposites. *Eur. J. Phys.* **2015**, *36*, 63001.
- (9) Winey, K. I.; Vaia, R. A. Polymer Nanocomposites. *MRS Bull.* **2007**, *32*, 314.
- (10) Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179.
- (11) Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1185.
- (12) Gao, F. Clay/polymer Composites: The Story. *Mater. Today* **2004**, *7*, 50.

-
- (13) Shukla, S. *Polymer Nanocomposites Market by Type (Carbon Nanotubes, Nanoclays, Metal Oxide, Ceramics), Application (Construction, Automotive, Electrical & Electronics, Packaging) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014-2022*, 2016.
- (14) Sahoo, B. P.; Tripathy, D. K. Introduction to Clay- and Carbon-Based Polymer Nanocomposites: Materials, Processing, and Characterization. *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017; pp 1–24.
- (15) Raagulan, K.; Braveenth, R.; Jang, H.; Seon Lee, Y.; Yang, C.-M.; Mi Kim, B.; Moon, J.; Chai, K. Electromagnetic Shielding by MXene-Graphene-PVDF Composite with Hydrophobic, Lightweight and Flexible Graphene Coated Fabric. *Materials* **2018**, *11*, 1803.
- (16) Wang, H.; Xie, G.; Fang, M.; Ying, Z.; Tong, Y.; Zeng, Y. Electrical and Mechanical Properties of Antistatic PVC Films Containing Multi-Layer Graphene. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *79*, 444.
- (17) Costa, P.; Carvalho, M. F.; Correia, V.; Viana, J. C.; Lanceros-Mendez, S. Polymer Nanocomposite-Based Strain Sensors with Tailored Processability and Improved Device Integration. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 3015.
- (18) Boland, C. S.; Khan, U.; Backes, C.; O'Neill, A.; McCauley, J.; Duane, S.; Shanker, R.; Liu, Y.; Jurewicz, I.; Dalton, A. B.; et al. Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene–Rubber Composites. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8819.
- (19) Raimondo, M.; Guadagno, L.; Speranza, V.; Bonnaud, L.; Dubois, P.; Lafdi, K. Multifunctional graphene/POSS Epoxy Resin Tailored for Aircraft Lightning Strike Protection. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *140*, 44.
- (20) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Ellis, G.; Gómez-Fatou, M. A. High-Performance Nanocomposites Based on Polyetherketones. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1106.
- (21) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 10451.
- (22) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (23) Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; et al. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2396.
- (24) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385.
- (25) Balandin, A. A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 569.
- (26) Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 491.
- (27) Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2458.
- (28) Moser, J.; Barreiro, A.; Bachtold, A. Current-Induced Cleaning of Graphene. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 163513.
- (29) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.

- (30) Bunch, J. S.; van der Zande, A. M.; Verbridge, S. S.; Frank, I. W.; Tanenbaum, D. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* **2007**, *315*, 490.
- (31) Raju, A. P. A.; Lewis, A.; Derby, B.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Zan, R.; Novoselov, K. S. Wide-Area Strain Sensors Based upon Graphene-Polymer Composite Coatings Probed by Raman Spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2865.
- (32) Eda, G.; Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2392.
- (33) Patchkovskii, S.; Tse, J. S.; Yurchenko, S. N.; Zhechkov, L.; Heine, T.; Seifert, G. Graphene Nanostructures as Tunable Storage Media for Molecular Hydrogen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 10439.
- (34) Schwierz, F. Graphene Transistors. *Nat. Nanotech.* **2010**, *5*, 487.
- (35) Miao, X.; Tongay, S.; Petterson, M. K.; Berke, K.; Rinzler, A. G.; Appleton, B. R.; Hebard, A. F. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2745.
- (36) Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323.
- (37) Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. Fabricating Graphene Supercapacitors: Highlighting the Impact of Surfactants and Moieties. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1425.
- (38) Yoo, J. J.; Balakrishnan, K.; Huang, J.; Meunier, V.; Sumpter, B. G.; Srivastava, A.; Conway, M.; Mohana Reddy, A. L.; Yu, J.; Vajtai, R.; et al. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1423.
- (39) Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Polymer Nanocomposites. *Polymer* **2011**, *52*, 5.
- (40) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Graphene/Elastomer Nanocomposites. *Carbon* **2015**, *95*, 460.
- (41) Hu, K.; Kulkarni, D. D.; Choi, I.; Tsukruk, V. V. Graphene-Polymer Nanocomposites for Structural and Functional Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1934.
- (42) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192.
- (43) Global Graphite Market Will Reach US\$17.56 Billion in Terms of Value and 4.48 Million Tons in Terms of Volume, in 2020. *Anti-Corrosion Methods Mater.* **2015**, *62*.
- (44) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324*, 1312.
- (45) Srivastava, A.; Galande, C.; Ci, L.; Song, L.; Rai, C.; Jariwala, D.; Kelly, K. F.; Ajayan, P. M. Novel Liquid Precursor-Based Facile Synthesis of Large-Area Continuous, Single, and Few-Layer Graphene Films. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3457.
- (46) Dong, X.; Wang, P.; Fang, W.; Su, C.-Y.; Chen, Y.-H.; Li, L.-J.; Huang, W.; Chen, P. Growth of Large-Sized Graphene Thin-Films by Liquid Precursor-Based Chemical Vapor Deposition under Atmospheric Pressure. *Carbon* **2011**, *49*, 3672.

-
- (47) Ruan, G.; Sun, Z.; Peng, Z.; Tour, J. M. Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7601.
- (48) Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4359.
- (49) Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30.
- (50) Hao, Y.; Bharathi, M. S.; Wang, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Nie, S.; Wang, X.; Chou, H.; Tan, C.; Fallahzad, B.; et al. The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. *Science* **2013**, *342*, 720.
- (51) Lee, G.-D.; Yoon, E.; He, K.; Robertson, A. W.; Warner, J. H. Detailed Formation Processes of Stable Dislocations in Graphene. *Nanoscale* **2014**, *6*, 14836.
- (52) Terasawa, T.; Saiki, K. Growth of Graphene on Cu by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Carbon* **2012**, *50*, 869.
- (53) Tan, H.; Wang, D.; Guo, Y. Thermal Growth of Graphene: A Review. *Coatings* **2018**, *8*, 40.
- (54) An, H.; Lee, W.-J.; Jung, J. Graphene Synthesis on Fe Foil using Thermal CVD. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, S81.
- (55) Bointon, T. H.; Barnes, M. D.; Russo, S.; Craciun, M. F. High Quality Monolayer Graphene Synthesized by Resistive Heating Cold Wall Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4200.
- (56) Arjmandi-Tash, H.; Lebedev, N.; van Deursen, P. M. G.; Aarts, J.; Schneider, G. F. Hybrid Cold and Hot-Wall Reaction Chamber for the Rapid Synthesis of Uniform Graphene. *Carbon* **2017**, *118*, 438.
- (57) Wang, X.-Y.; Narita, A.; Müllen, K. Precision Synthesis versus Bulk-Scale Fabrication of Graphenes. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *2*, 100.
- (58) Forbeaux, I.; Themlin, J.-M.; Debever, J.-M. Heteroepitaxial Graphite on 6H-SiC (0001): Interface Formation through Conduction-Band Electronic Structure. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16396.
- (59) Virojanadara, C.; Syväjarvi, M.; Yakimova, R.; Johansson, L. I.; Zakharov, A. A.; Balasubramanian, T. Homogeneous Large-Area Graphene Layer Growth on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 245403.
- (60) Tour, J. M. Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 163.
- (61) Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; et al. High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite. *Nat. Nanotech.* **2008**, *3*, 563.
- (62) Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. The Mechanics of Graphene Nanocomposites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1459.
- (63) Salavagione, H. J.; Sherwood, J.; De bruyn, M.; Budarin, V. L.; Ellis, G. J.; Clark, J. H.; Shuttleworth, P. S. Identification of High Performance Solvents for the Sustainable Processing of Graphene. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2550.
- (64) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.

- (65) Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249.
- (66) Staudenmaier, L. Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1898**, *31*, 1481.
- (67) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.
- (68) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- (69) Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P. R. Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19885.
- (70) Wang, G.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8192.
- (71) Pei, S.; Cheng, H. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon* **2011**, *50*, 3210.
- (72) Choudhury, A.; Park, J.-H.; Park, S.-Y. Effect of Hydroiodic Acid-Reduction of Graphene Oxide on Electrical Properties of Poly(Benzimidazobenzophenanthroline)/Graphene Oxide Nanocomposites. *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 1254.
- (73) Zhang, H.-B.; Wang, J.-W.; Yan, Q.; Zheng, W.-G.; Chen, C.; Yu, Z.-Z. Vacuum-Assisted Synthesis of Graphene from Thermal Exfoliation and Reduction of Graphite Oxide. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5392.
- (74) Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P. R. Preparation of Graphene by the Rapid and Mild Thermal Reduction of Graphene Oxide Induced by Microwaves. *Carbon* **2010**, *48*, 1146.
- (75) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
- (76) Gómez-Navarro, C.; Meyer, J. C.; Sundaram, R. S.; Chuvilin, A.; Kurasch, S.; Burghard, M.; Kern, K.; Kaiser, U. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1144.
- (77) Gómez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3499.
- (78) Compton, O. C.; Nguyen, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* **2010**, *6*, 711.
- (79) Salavagione, H. J. Promising Alternative Routes for Graphene Production and Functionalization. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7138.
- (80) Abdelkader, A. M.; Cooper, A. J.; Dryfe, R. A. W.; Kinloch, I. A. How to Get between the Sheets: A Review of Recent Works on the Electrochemical Exfoliation of Graphene Materials from Bulk Graphite. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6944.
- (81) Shim, S. H.; Kim, K. T.; Lee, J. U.; Jo, W. H. Facile Method to Functionalize Graphene Oxide and Its Application to Poly(Ethylene Terephthalate)/Graphene Composite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4184.
- (82) Yu, D. S.; Kuila, T.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Enhanced Properties of Aryl Diazonium Salt-Functionalized Graphene/Poly(Vinyl Alcohol) Composites. *Chem. Eng. J.* **2014**, *245*, 311.

- (83) Layek, R. K.; Das, A. K.; Park, M. J.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Enhancement of Physical, Mechanical, and Gas Barrier Properties in Noncovalently Functionalized Graphene Oxide/Poly(Vinylidene Fluoride) Composites. *Carbon* **2015**, *81*, 329.
- (84) Pinto, A. M.; Cabral, J.; Tanaka, D. A. P.; Mendes, A. M.; Magalhães, F. D. Effect of Incorporation of Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets on Mechanical and Gas Permeability Properties of Poly(Lactic Acid) Films. *Polym. Int.* **2012**, *62*, 33.
- (85) Ha, H. W.; Choudhury, A.; Kamal, T.; Kim, D.-H.; Park, S.-Y. Effect of Chemical Modification of Graphene on Mechanical, Electrical, and Thermal Properties of Polyimide/Graphene Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4623.
- (86) Tang, L.-C.; Wang, X.; Gong, L.-X.; Peng, K.; Zhao, L.; Chen, Q.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q. Creep and Recovery of Polystyrene Composites Filled with Graphene Additives. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *91*, 63.
- (87) Shen, B.; Zhai, W.; Tao, M.; Lu, D.; Zheng, W. Chemical Functionalization of Graphene Oxide toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *77*, 87.
- (88) Liao, K.-H.; Park, Y. T.; Abdala, A.; Macosko, C. Aqueous Reduced Graphene/Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. *Polymer* **2013**, *54*, 4555.
- (89) Pandele, A. M.; Ionita, M.; Crica, L.; Dinescu, S.; Costache, M.; Iovu, H. Synthesis, Characterization, and in Vitro Studies of Graphene Oxide/Chitosan–Poly(Vinyl Alcohol) Films. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 813.
- (90) Mahmoud, W. E. Morphology and Physical Properties of Poly(Ethylene Oxide) Loaded Graphene Nanocomposites Prepared by Two Different Techniques. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1534.
- (91) Kim, H.; Miura, Y.; Macosko, C. W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3441.
- (92) Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **2008**, *49*, 3187.
- (93) Vallés, C.; Abdelkader, A. M.; Young, R. J.; Kinloch, I. Few Layer Graphene–Polypropylene Nanocomposites: The Role of Flake Diameter. *Faraday Discuss.* **2014**, *44*, 379.
- (94) Vasileiou, A. A.; Kontopoulou, M.; Docoslis, A. A Noncovalent Compatibilization Approach to Improve the Filler Dispersion and Properties of Polyethylene/Graphene Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1916.
- (95) Maio, A.; Fucarino, R.; Khatibi, R.; Rosselli, S.; Bruno, M.; Scaffaro, R. A Novel Approach to Prevent Graphene Oxide Re-Aggregation during the Melt Compounding with Polymers. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *119*, 131.
- (96) Araby, S.; Zaman, I.; Meng, Q.; Kawashima, N.; Michelmores, A.; Kuan, H.C.; Majewski, P.; Ma, J.; Zhang L. Melt Compounding with Graphene to Develop Functional, High-Performance Elastomers. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 165601.
- (97) Vallés, C.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P. Graphene Oxide and Base-Washed Graphene Oxide as Reinforcements in PMMA Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *88*, 158.
- (98) Zhang, H.-B.; Zheng, W.-G.; Yan, Q.; Yang, Y.; Wang, J.-W.; Lu, Z.-H.; Ji, G.-Y.; Yu, Z.-Z. Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Polymer* **2010**, *51*, 1191.

- (99) El Achaby, M.; Arrakhiz, F. Z.; Vaudreuil, S.; Essassi, E. M.; Qaiss, A.; Bousmina, M. Preparation and Characterization of Melt-Blended Graphene Nanosheets–Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites with Enhanced Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *127*, 4697.
- (100) Istrate, O. M.; Paton, K. R.; Khan, U.; O'Neill, A.; Bell, A. P.; Coleman, J. N. Reinforcement in Melt-Processed Polymer–Graphene Composites at Extremely Low Graphene Loading Level. *Carbon* **2014**, *78*, 243.
- (101) El Achaby, M.; Arrakhiz, F.-E.; Vaudreuil, S.; el Kacem Qaiss, A.; Bousmina, M.; Fassi-Fehri, O. Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polym. Compos.* **2012**, *33*, 733.
- (102) Milani, M. A.; González, D.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Cerrada, M. L.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. Polypropylene/Graphene Nanosheet Nanocomposites by in Situ Polymerization: Synthesis, Characterization and Fundamental Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *84*, 1.
- (103) Polschikov, S. V.; Nedorezova, P. M.; Klyamkina, A. N.; Kovalchuk, A. A.; Aladyshev, A. M.; Shchegolikhin, A. N.; Shevchenko, V. G.; Muradyan, V. E. Composite Materials of Graphene Nanoplatelets and Polypropylene, Prepared by in Situ Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 904.
- (104) Fim, F. D. C.; Guterres, J. M.; Basso, N. R. S.; Galland, G. B. Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by in Situ Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 692.
- (105) Jang, J. Y.; Kim, M. S.; Jeong, H. M.; Shin, C. M. Graphite Oxide/Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites Prepared by a Novel Method Utilizing Macroazoinitiator. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 186.
- (106) Gu, Z.; Zhang, L.; Li, C. Preparation of Highly Conductive Polypyrrole/Graphite Oxide Composites via in Situ Polymerization. *J. Macromol. Sci. Part B* **2009**, *48*, 1093.
- (107) Ambrosetti, G.; Johner, N.; Grimaldi, C.; Danani, A.; Ryser, P. Percolative Properties of Hard Oblate Ellipsoids of Revolution with a Soft Shell. *Phys. Rev. E* **2008**, *78*, 61126.
- (108) Li, J.; Kim, J.-K. Percolation Threshold of Conducting Polymer Composites Containing 3D Randomly Distributed Graphite Nanoplatelets. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2114.
- (109) Etmimi, H. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D. Synthesis and Characterization of Polystyrene-Graphite Nanocomposites via Surface RAFT-Mediated Miniemulsion Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1621.
- (110) Huang, Y.; Qin, Y.; Zhou, Y.; Niu, H.; Yu, Z.-Z.; Dong, J.-Y. Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by in Situ Ziegler–Natta Polymerization. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4096.
- (111) Salavagione, H. J.; Gómez, M. A.; Martínez, G. Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(Vinyl Alcohol). *Macromolecules* **2009**, *42*, 6331.
- (112) Salavagione, H. J.; Martínez, G. Importance of Covalent Linkages in the Preparation of Effective Reduced Graphene Oxide–Poly(Vinyl Chloride) Nanocomposites. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2685.
- (113) Lizundia, E.; Meaurio, E.; Vilas, J. L. Grafting of Cellulose Nanocrystals; *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*. Puglia, D., Fortunati, E., Kenny, J. M., Eds.; William Andrew Publishing, 2016; pp 61–113.
- (114) Salavagione, H. J.; Martínez, G.; Ellis, G. Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene with Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1771.

- (115) Rubio, N.; Au, H.; Leese, H. S.; Hu, S.; Clancy, A. J.; Shaffer, M. S. P. Grafting from versus Grafting to Approaches for the Functionalization of Graphene Nanoplatelets with Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **2017**, *50*, 7070.
- (116) Lee, S. H.; Dreyer, D. R.; An, J.; Velamakanni, A.; Piner, R. D.; Park, S.; Zhu, Y.; Kim, S. O.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Polymer Brushes via Controlled, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 281.
- (117) Lee, S. H.; Kim, H. W.; Hwang, J. O.; Lee, W. J.; Kwon, J.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S.; Kim, S. O. Three-Dimensional Self-Assembly of Graphene Oxide Platelets into Mechanically Flexible Macroporous Carbon Films. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 10084.
- (118) Wang, D.; Ye, G.; Wang, X.; Wang, X. Graphene Functionalized with Azo Polymer Brushes: Surface-Initiated Polymerization and Photoresponsive Properties. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1122.
- (119) Gonçalves, G.; Marques, P. A. A. P.; Barros-Timmons, A.; Bdkin, I.; Singh, M. K.; Emami, N.; Grácio, J. Graphene Oxide Modified with PMMA via ATRP as a Reinforcement Filler. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9927.
- (120) Yang, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, J.; Yang, X.; Zhao, H. Exfoliated Graphite Oxide Decorated by PDMAEMA Chains and Polymer Particles. *Langmuir* **2009**, *25*, 11808.
- (121) Li, G. L.; Liu, G.; Li, M.; Wan, D.; Neoh, K. G.; Kang, E. T. Organo- and Water-Dispersible Graphene Oxide-Polymer Nanosheets for Organic Electronic Memory and Gold Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12742.
- (122) Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yang, Y.; Nutt, S. Single-Layer Graphene Nanosheets with Controlled Grafting of Polymer Chains. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1982.
- (123) Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Yang, H.; Xing, W.; Lu, H. In Situ Polymerization of Graphene Nanosheets and Polyurethane with Enhanced Mechanical and Thermal Properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4222.
- (124) Kang, S. M.; Park, S.; Kim, D.; Park, S. Y.; Ruoff, R. S.; Lee, H. Simultaneous Reduction and Surface Functionalization of Graphene Oxide by Mussel-Inspired Chemistry. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 108.
- (125) Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yang, Y.; Nutt, S. Covalent Polymer Functionalization of Graphene Nanosheets and Mechanical Properties of Composites. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.
- (126) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; et al. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5520.
- (127) Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H. PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10876.
- (128) Yu, D.; Dai, L. Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 467.
- (129) Zhuang, X.-D.; Chen, Y.; Liu, G.; Li, P.-P.; Zhu, C.-X.; Kang, E.-T.; Noeh, K.-G.; Zhang, B.; Zhu, J.-H.; Li, Y.-X. Conjugated-Polymer-Functionalized Graphene Oxide: Synthesis and Non-Volatile Rewritable Memory Effect. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1731.
- (130) Kim, S. H.; Kim, K.; Park, O. O. Poly(Propylene)-Grafted Thermally Reduced Graphene Oxide and Its Compatibilization Effect on Poly(Propylene)-Graphene Nanocomposites. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87828.

- (131) Hsiao, M.-C.; Liao, S.-H.; Lin, Y.-F.; Wang, C.-A.; Pu, N.-W.; Tsai, H.-M.; Ma, C.-C. M. Preparation and Characterization of Polypropylene-Graft-Thermally Reduced Graphite Oxide with an Improved Compatibility with Polypropylene-Based Nanocomposite. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1516.
- (132) Hong, K.; Wang, Z.; Lu, G.; Wei, L.; Yuan, Z.; Wang, H.; Qiao, Z.; Wang, L.; Wang, X.; Li, Z. Mechanical and Piezo-Resistive Properties of Styrene–Butadiene–Styrene Copolymer Covalently Modified with Graphene/Styrene–Butadiene–Styrene Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46568.
- (133) Shi, H.; Shi, D.; Li, C.; Luan, S.; Yin, J.; Li, R. K. Y. Preparation of Functionalized Graphene/SEBS-g-MAH Nanocomposites and Improvement of Its Electrical, Mechanical Properties. *Mater. Lett.* **2014**, *133*, 200.
- (134) He, H.; Gao, C. General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5054.
- (135) Peña-Bahamonde, J.; San Miguel, V.; Nguyen, H. N.; Ozisik, R.; Rodrigues, D. F.; Cabanelas, J. C. Functionalization of Reduced Graphene Oxide with Polysulfone Brushes Enhance Antibacterial Properties and Reduce Human Cytotoxicity. *Carbon* **2017**, *111*, 258.
- (136) Sarkar, S.; Bekyarova, E.; Niyogi, S.; Haddon, R. C. Diels–Alder Chemistry of Graphite and Graphene: Graphene as Diene and Dienophile. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3324.
- (137) Sarkar, S.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C. Chemistry at the Dirac Point: Diels–Alder Reactivity of Graphene. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 673.
- (138) Yuan, J.; Chen, G.; Weng, W.; Xu, Y. One-Step Functionalization of Graphene with Cyclopentadienyl-Capped Macromolecules via Diels–Alder “Click” Chemistry. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7929.
- (139) Zydziaik, N.; Yameen, B.; Barner-Kowollik, C. Diels–Alder Reactions for Carbon Material Synthesis and Surface Functionalization. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4072.
- (140) Bernal, M. M.; Liras, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. A.; Quijada-Garrido, I.; París, R. Modification of Carbon Nanotubes with Well-Controlled Fluorescent Styrene-Based Polymers Using the Diels–Alder Reaction. *Polymer* **2011**, *52*, 5739.
- (141) Zydziaik, N.; Hübner, C.; Bruns, M.; Barner-Kowollik, C. One-Step Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) with Cyclopentadienyl-Capped Macromolecules via Diels–Alder Chemistry. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3374.
- (142) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- (143) Castelaín, M.; Martínez, G.; Marco, C.; Ellis, G.; Salavagione, H. J. Effect of Click-Chemistry Approaches for Graphene Modification on the Electrical, Thermal and Mechanical Properties of Polyethylene/Graphene Nanocomposites. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8980.
- (144) Ye, Y. S.; Chen, Y. N.; Wang, J. S.; Rick, J.; Huang, Y. J.; Chang, F. C.; Hwang, B. J. Versatile Grafting Approaches to Functionalizing Individually Dispersed Graphene Nanosheets Using RAFT Polymerization and Click Chemistry. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2987.
- (145) Jin, Z.; McNicholas, T. P.; Shih, C.-J.; Wang, Q. H.; Paulus, G. L. C.; Hilmer, A. J.; Shimizu, S.; Strano, M. S. Click Chemistry on Solution-Dispersed Graphene and Monolayer CVD Graphene. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3362.

- (146) Pan, Y.; Bao, H.; Sahoo, N. G.; Wu, T.; Li, L. Water-Soluble Poly(N-Isopropylacrylamide)–Graphene Sheets Synthesized via Click Chemistry for Drug Delivery. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2754.
- (147) Cao, Y.; Lai, Z.; Feng, J.; Wu, P. Graphene Oxide Sheets Covalently Functionalized with Block Copolymers via Click Chemistry as Reinforcing Fillers. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9271.
- (148) Sun, S.; Cao, Y.; Feng, J.; Wu, P. Click Chemistry as a Route for the Immobilization of Well-Defined Polystyrene onto Graphene Sheets. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5605.
- (149) Castelaín, M.; Martínez, G.; Merino, P.; Martín-Gago, J. Á.; Segura, J. L.; Ellis, G.; Salavagione, H. J. Graphene Functionalisation with a Conjugated Poly(Fluorene) by Click Coupling: Striking Electronic Properties in Solution. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 4965.
- (150) Cao, Y.; Lai, Z.; Feng, J.; Wu, P. Graphene Oxide Sheets Covalently Functionalized with Block Copolymers via Click Chemistry as Reinforcing Fillers. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9271.
- (151) Björk, J.; Hanke, F.; Palma, C.-A.; Samori, P.; Cecchini, M.; Persson, M. Adsorption of Aromatic and Anti-Aromatic Systems on Graphene through π – π Stacking. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3407.
- (152) Lian, M.; Fan, J.; Shi, Z.; Li, H.; Yin, J. Kevlar®-Functionalized Graphene Nanoribbon for Polymer Reinforcement. *Polymer* **2014**, *55*, 2578.
- (153) Zhang, J.; Xu, Y.; Cui, L.; Fu, A.; Yang, W.; Barrow, C.; Liu, J. Mechanical Properties of Graphene Films Enhanced by Homo-Telechelic Functionalized Polymer Fillers via π – π Stacking Interactions. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *71*, 1.
- (154) Parviz, D.; Das, S.; Ahmed, H. S. T.; Irin, F.; Bhattacharia, S.; Green, M. J. Dispersions of Non-Covalently Functionalized Graphene with Minimal Stabilizer. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8857.
- (155) Duan, Q.; Miura, Y.; Narumi, A.; Shen, X.; Sato, S.-I.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Synthesis and Thermoresponsive Property of End-Functionalized Poly(N-Isopropylacrylamide) with Pyrenyl Group. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *44*, 1117.
- (156) Liu, J.; Tao, L.; Yang, W.; Li, D.; Boyer, C.; Wuhler, R.; Braet, F.; Davis, T. P. Synthesis, Characterization, and Multilayer Assembly of pH Sensitive Graphene–Polymer Nanocomposites. *Langmuir* **2010**, *26*, 10068.
- (157) Liang, J.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y.; Guo, T.; Chen, Y. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(Vinyl Alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2297.
- (158) Salavagione, H. J.; Martínez, G.; Gómez, M. A. Synthesis of Poly(Vinyl Alcohol)/Reduced Graphite Oxide Nanocomposites with Improved Thermal and Electrical Properties. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5027.
- (159) Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515.
- (160) Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z.; Koratkar, N. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3884.
- (161) Ramanathan, T.; Abdala, A. A.; Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Herrera-Alonso, M.; Piner, R. D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Chen, X.; Ruoff, R. S.; et al. Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 327.
- (162) Wang, H.; Hao, Q.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite with Polyaniline. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 821.

- (163) Qian, H.; Greenhalgh, E. S.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A. Carbon Nanotube-Based Hierarchical Composites: A Review. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4751.
- (164) Offringa, A. R. Thermoplastic Composites in Aerospace-Proven through Cost-Effective Processing. *41th International conference on automated composites (ICAC)*; Nottingham, UK, 1995; pp 161–169.
- (165) Marsh, G. Next Step for Automotive Materials. *Mater. Today* **2003**, *6*, 36.
- (166) Mouritz, A.; Gellert, E.; Burchill, P.; Challis, K. Review of Advanced Composite Structures for Naval Ships and Submarines. *Compos. Struct.* **2001**, *53*, 21.
- (167) Mallick, P. K. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, Third Edition; 2008.
- (168) Hollaway, L. C. The Evolution of and the Way Forward for Advanced Polymer Composites in the Civil Infrastructure. *Constr. Build. Mater.* **2003**, *17*, 365.
- (169) L. Tong, A.P. Mouritz, M. B. *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*, 1st Edition; Elsevier Science, 2002.
- (170) Khan, S. U.; Kim, J.-K. Impact and Delamination Failure of Multiscale Carbon Nanotube-Fiber Reinforced Polymer Composites: A Review. *Int. J. Aeronaut. Sp. Sci.* **2011**, *12*, 115.
- (171) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Gómez-Fatou, M. A.; Ellis, G. J. Multiscale Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites Incorporating Carbon Nanotubes: A Review. *Curr. Opin Solid St M.* **2014**, *18*, 62.
- (172) Ayranci, C.; Carey, J. 2D Braided Composites: A Review for Stiffness Critical Applications. *Compos. Struct.* **2008**, *85*, 43.
- (173) Mouritz, A. P.; Leong, K. H.; Herszberg, I. A Review of the Effect of Stitching on the in-Plane Mechanical Properties of Fibre-Reinforced Polymer Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **1997**, *28*, 979.
- (174) Mouritz, A. P. Review of Z-Pinned Composite Laminates. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2007**, *38*, 2383.
- (175) Dikshit, V.; Bhudolia, S.; Joshi, S. Multiscale Polymer Composites: A Review of the Interlaminar Fracture Toughness Improvement. *Fibers* **2017**, *5*, 38.
- (176) Rodriguez, A. J.; Guzman, M. E.; Lim, C.-S.; Minaie, B. Mechanical Properties of Carbon Nanofiber/Fiber-Reinforced Hierarchical Polymer Composites Manufactured with Multiscale-Reinforcement Fabrics. *Carbon* **2011**, *49*, 937.
- (177) Chen, J.; Wang, K.; Zhao, Y. Enhanced Interfacial Interactions of Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites by Regulating PEI and Graphene Oxide Complex Sizing at the Interface. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *154*, 175.
- (178) Li, W.; Li, Q.; Wang, X.; Lu, S.; Wang, B. The Role of Maleic Anhydride Functionalized Graphene Oxide in Improving the Interfacial Properties of Carbon Fibre/Bismaleimide Composites. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 276.
- (179) Zhang, R. L.; Gao, B.; Ma, Q. H.; Zhang, J.; Cui, H. Z.; Liu, L. Directly Grafting Graphene Oxide onto Carbon Fiber and the Effect on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Composites. *Mater. Des.* **2016**, *93*, 364.

- (180) Luo, W.; Zhang, B.; Zou, H.; Liang, M.; Chen, Y. Enhanced Interfacial Adhesion between Polypropylene and Carbon Fiber by Graphene Oxide/Polyethyleneimine Coating. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *51*, 129.
- (181) Jiang, D.; Liu, L.; Wu, G.; Zhang, Q.; Long, J.; Wu, Z.; Xie, F.; Huang, Y. Mechanical Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide in the Interphase. *Polym. Compos.* **2017**, *38*, 2425.
- (182) Yao, X.; Gao, X.; Jiang, J.; Xu, C.; Deng, C.; Wang, J. Comparison of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide Coated Carbon Fiber for Improving the Interfacial Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, 132,170.
- (183) Kwon, Y. J.; Kim, Y.; Jeon, H.; Cho, S.; Lee, W.; Lee, J. U. Graphene/Carbon Nanotube Hybrid as a Multi-Functional Interfacial Reinforcement for Carbon Fiber-Reinforced Composites. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *122*, 23.
- (184) Liu, L.; Xiao, L.; Zhang, X.; Li, M.; Chang, Y.; Shang, L.; Ao, Y. Improvement of the Thermal Conductivity and Friction Performance of Poly(Ether Ether Ketone)/Carbon Fiber Laminates by Addition of Graphene. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57853.
- (185) Garcia, E.; Wardle, B.; Johnhart, A.; Yamamoto, N. Fabrication and Multifunctional Properties of a Hybrid Laminate with Aligned Carbon Nanotubes Grown In Situ. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2034.
- (186) El Moumen, A.; Tarfaoui, M.; Lafdi, K.; Benyahia, H. Dynamic Properties of Carbon Nanotubes Reinforced Carbon Fibers/Epoxy Textile Composites under Low Velocity Impact. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *125*, 1.
- (187) Bekyarova, E.; Thostenson, E. T.; Yu, A.; Kim, H.; Gao, J.; et al. Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites. *Langmuir* **2007**, *23*, 3970.
- (188) Díez-Pascual, A. M.; Ashrafi, B.; Naffakh, M.; González-Domínguez, J. M.; Johnston, A.; Simard, B.; Martínez, M. T.; Gómez-Fatou, M. A. Influence of Carbon Nanotubes on the Thermal, Electrical and Mechanical Properties of Poly(Ether Ether Ketone)/Glass Fiber Laminates. *Carbon* **2011**, *49*, 2817.
- (189) Suraya, A.; Sharifah Mazrah, S.; Yunus, R.; Azowa, R.. Growth of Carbon Nanotubes on Fibres and the Tensile Properties of Resulting Carbon Fibre Reinforced Polypropylene Composites. *J. Eng. Sci. Technol.* **2009**, *4*, 400.
- (190) Ashrafi, B.; Díez-Pascual, A. M.; Johnson, L.; Genest, M.; Hind, S.; Martinez-Rubi, Y.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M.T.; Simard, B.; Gómez-Fatou, M. A. Processing and Properties of PEEK/Glass Fiber Laminates: Effect of Addition of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, *43*, 1267.
- (191) Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Fiedler, B.; Bauhofer, W.; Schulte, K. Influence of Nano-Modification on the Mechanical and Electrical Properties of Conventional Fibre-Reinforced Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36*, 1525.
- (192) Gabr, M. H.; Okumura, W.; Ueda, H.; Kuriyama, W.; Uzawa, K.; Kimpara, I. Mechanical and Thermal Properties of Carbon Fiber/Polypropylene Composite Filled with Nano-Clay. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *69*, 94.
- (193) Beylergil, B.; Tanoglu, M.; Aktas, E. Enhancement of Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fiber-Epoxy Composites using Polyamide-6,6 Electrospun Nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45244.

- (194) Ghaemi, F.; Ahmadian, A.; Yunus, R.; Ismail, F.; Rahmanian, S. Effects of Thickness and Amount of Carbon Nanofiber Coated Carbon Fiber on Improving the Mechanical Properties of Nanocomposites. *Nanomaterials* **2016**, *6*, 6.
- (195) Ma, L.; Wu, L.; Cheng, X.; Zhuo, D.; Weng, Z.; Wang, R. Improving the Interlaminar Properties of Polymer Composites Using a Situ Accumulation Method to Construct the Multi-Scale Reinforcement of Carbon Nanofibers/Carbon Fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *72*, 65.
- (196) Sadeghian, R.; Gangireddy, S.; Minaie, B.; Hsiao, K. T. Manufacturing Carbon Nanofibers Toughened Polyester/Glass Fiber Composites Using Vacuum Assisted Resin Transfer Molding for Enhancing the Mode-I Delamination Resistance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37*, 1787.
- (197) Fan, Z.; Hsiao, K. T.; Advani, S. G. Experimental Investigation of Dispersion during Flow of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polymer Suspension in Fibrous Porous Media. *Carbon* **2004**, *42*, 871.
- (198) Qiu, J.; Zhang, C.; Wang, B.; Liang, R. Carbon Nanotube Integrated Multifunctional Multiscale Composites. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 275708.
- (199) Ghaemi, F.; Yunus, R.; Ahmadian, A.; Ismail, F.; Salleh, M. A. M.; Rashid, S. A. Few- and Multi-Layer Graphene on Carbon Fibers: Synthesis and Application. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 81266.
- (200) Jiang, J.; Yao, X.; Xu, C.; Su, Y.; Deng, C.; Liu, F.; Wu, J. Preparation of Graphene Oxide Coatings onto Carbon Fibers by Electrophoretic Deposition for Enhancing Interfacial Strength in Carbon Fiber Composites. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, D133.
- (201) Diba, M.; Fam, D. W. H.; Boccaccini, A. R.; Shaffer, M. S. P. Electrophoretic Deposition of Graphene-Related Materials: A Review of the Fundamentals. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *82*, 83.
- (202) Mahmood, H.; Pegoretti, A. Interphase Tailoring in Multifunctional Glass/Epoxy Composites by Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, **2017**; Vol. 2017–August.
- (203) Chang, I. Y.; Lees, J. K. Recent Development in Thermoplastic Composites: A Review of Matrix Systems and Processing Methods. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **1988**, *1*, 277.
- (204) Stavrov, D.; Bersee, H. E. N. Resistance Welding of Thermoplastic Composites-an Overview. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36*, 39.
- (205) Farahani, R. D.; Dubé, M. Novel Heating Elements for Induction Welding of Carbon Fiber/Polyphenylene Sulfide Thermoplastic Composites. *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1700294.

2. Objetivos y planteamiento de la memoria

El objetivo principal de esta tesis es el desarrollo de nanocompuestos poliméricos avanzados basados en grafeno, con el fin de obtener materiales multifuncionales con potencial aplicación en sectores tan exigentes como el de la automoción y el aeronáutico.

Se han seleccionado como matrices tres polímeros termoplásticos de gran relevancia industrial: un elastómero termoplástico, poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-etireno) (SEBS), una poliolefina, polipropileno isotáctico (iPP), y un polímero de altas prestaciones, poli(éter éter cetona) (PEEK). Con la incorporación del grafeno se pretende mejorar simultáneamente la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas, además de dotar de conductividad eléctrica a los nuevos materiales. Sin embargo, la obtención de nanocompuestos con propiedades mejoradas no es trivial y, en general, requiere del empleo de estrategias de modificación química del grafeno para mejorar su dispersión y su compatibilidad con la matriz. Por ello, para cada una de las matrices seleccionadas se han desarrollado estrategias específicas de funcionalización del grafeno y se han preparado nanocompuestos poliméricos empleando grafeno modificado (GM) y sin modificar. Se pretende investigar la influencia que la modificación química ejerce sobre la morfología de fases del nanocompuesto y sobre la estructura cristalina del material resultante. Del mismo modo, se ha evaluado la estabilidad térmica de cada uno de los sistemas obtenidos y se han determinado sus propiedades mecánicas y eléctricas, con el objetivo de establecer cuán efectiva es la modificación química en la obtención de nanocompuestos con mejores propiedades.

En el capítulo 3 se detallan las características de los materiales empleados en este estudio y, además, se describen las distintas técnicas de caracterización empleadas.

La parte experimental y la discusión de los resultados se divide en tres capítulos principales (4, 5 y 6), cada uno de ellos centrado en una de las matrices poliméricas objeto de estudio (SEBS, iPP y PEEK, respectivamente). Estos capítulos han sido estructurados de forma análoga. En primer lugar, se incluye una introducción donde se contextualiza el interés comercial de la matriz polimérica seleccionada, la motivación para dotarla de conductividad eléctrica y se describen los objetivos de forma más detallada. En segundo lugar, se describe la ruta diseñada para la modificación covalente o no covalente del grafeno, seguida de la correspondiente caracterización del GM. En tercer lugar, se detalla el procesado seguido en la preparación de los nanocompuestos y, a continuación, se discuten los resultados sobre morfología, estructura y propiedades macroscópicas de cada uno de los sistemas. Además, en el caso particular del iPP y del PEEK también se incluye un apartado adicional donde se describe la preparación y caracterización de los sistemas compuestos jerárquicos, donde se combina tejido continuo de fibra de carbono y grafeno. Los resultados se han comparado con los obtenidos para el sistema compuesto convencional, es decir, en ausencia de

grafeno. Se busca evaluar el efecto que ejerce la naturaleza y concentración del grafeno empleado, modificado o sin modificar, sobre la morfología y las propiedades de los compuestos, prestando especial atención a sus propiedades interlaminares, que son las principales causantes de los fallos mecánicos en este tipo de sistemas.

Por último, al final de esta memoria se recoge el conjunto de conclusiones generales extraídas de esta investigación.

3. Materiales y técnicas experimentales

3.1. Materiales

Las **matrices poliméricas** empleadas en el desarrollo de este trabajo han sido:

- Un copolímero de bloque estireno-etileno butileno-estireno (SEBS), suministrado por Dynasol. Este copolímero tribloque tiene un 30% en peso de estireno, determinado por resonancia magnética nuclear (RMN), un peso molecular promedio en peso (M_w) de $85.000 \text{ g}\times\text{mol}^{-1}$, un índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 1,5, determinados por cromatografía de exclusión por tamaños (GPC), y una aditivación del 0,3% de antioxidantes.
- Polipropileno isotáctico (iPP), proporcionado en forma de granza por Repsol-YPF. Este homopolímero presenta un grado de isotacticidad del 95%, determinado por RMN, un peso molecular promedio viscoso (M_v) de $179.000 \text{ g}\times\text{mol}^{-1}$, determinado por viscosimetría, un contenido de estabilizantes/antioxidantes inferior al 2% y una densidad de $0,905 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$.
- Poli(éter éter cetona) (PEEK), suministrada en forma de polvo (PEEK 150P) por Victrex plc. Este PEEK tiene un M_w de $40.000 \text{ g}\times\text{mol}^{-1}$, una densidad de $1,32 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$ y una viscosidad de $10^3 \text{ Pa}\times\text{s}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo uno de los empleados para aplicaciones en el sector aeronáutico.

En cuanto a las **nanocargas**, se emplearon dos tipos de grafeno comercial:

- El primer grafeno comercial, suministrado por Angstrom Materials (N002-PDR) se ha denominado como AngsG a lo largo de este trabajo y se empleó como refuerzo en la matriz SEBS. AngsG presenta un número medio de capas igual a 3, un espesor $< 1 \text{ nm}$, unas dimensiones laterales $\leq 10\mu\text{m}$, un área específica comprendida entre 400 y $800 \text{ m}^2\times\text{g}^{-1}$ y un contenido en oxígeno $\leq 2,5\%$.¹
- El otro grafeno comercial fue suministrado por Avanzare Nanotechnology (av-40-1-2.5), se ha denominado AvanG y se ha empleado como refuerzo en matrices de iPP y PEEK. AvanG presenta un número medio de capas inferior a 3, un espesor $< 1 \text{ nm}$, unas dimensiones laterales $\leq 40\mu\text{m}$, con un área específica de $480 \text{ m}^2\times\text{g}^{-1}$ y un contenido en oxígeno inferior al 2,5%.²

Los grafenos de partida fueron caracterizados exhaustivamente mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas. Además, se evaluaron sus estabilidades térmicas mediante análisis termogravimétrico y se midieron sus valores de conductividad eléctrica. La mayoría de los resultados referentes a su caracterización se incluyen en los capítulos 4 y 5. No obstante, los

resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia Raman se muestran en este capítulo en el apartado correspondiente a dichas técnicas.

A fin de mejorar la dispersión e interacción de las nanocargas en las matrices poliméricas, se desarrollaron una serie de rutas de modificación covalente y no covalente, específicas para cada sistema. Aunque se mostrarán en detalle los procesos de modificación de las nanocargas en el capítulo correspondiente, a continuación se describen los materiales de partida utilizados para todos ellos.

El grafeno AngsG se modificó con cadenas cortas de polietileno, empleando como precursor polimérico un polietileno monoalcohol (PE-OH) de bajo peso molecular (con un peso molecular en número, M_n , de $460\text{ g}\times\text{mol}^{-1}$) suministrado por Aldrich. El PE-OH tiene una densidad de $0,985\text{ g}\times\text{cm}^{-3}$ y el grupo hidroxilo está ubicado en uno de los extremos de la cadena polimérica. El grafeno AvanG fue modificado con cadenas cortas de polipropileno. Para ello se empleó polipropileno injertado con grupos anhídrido maléico (PP-MA) suministrado por Aldrich. Este PP-MA tiene un M_w de $9.100\text{ g}\times\text{mol}^{-1}$ y un contenido en peso de grupos anhídrido maléico comprendido entre el 8 y el 10 %. Debido a la novedad de la reacción planteada para la modificación del grafeno con cadenas de PP-MA, se realizó una reacción modelo empleando monocapas de grafeno de alta calidad y anhídrido succínico como reactivos. Se empleó el grafeno soportado en obleas de Si/SiO₂ suministrado por la empresa Graphenea, que se obtuvo por deposición química en fase vapor y se denomina CVD-G a lo largo de esta tesis. Los detalles sobre la modificación de CVD-G se describen en el capítulo 5.

En el caso particular de la matriz PEEK, no ha sido posible desarrollar una estrategia de modificación covalente del grafeno debido a la insolubilidad del PEEK en disolventes orgánicos. Como alternativa, para el sistema PEEK/AvanG se han diseñado rutas de modificación no covalente del grafeno. Dichas rutas requieren el empleo de polímeros capaces de interaccionar tanto con el grafeno como con el PEEK. Se emplearon como agentes compatibilizantes los siguientes polímeros comerciales: 1,4-poli(éter éter sulfona) (PEES, $M_w = 38.000\text{ g}\times\text{mol}^{-1}$), polieterimida (PEI, $M_w = 30.000\text{ g}\times\text{mol}^{-1}$) y polisulfona (PSU, $M_n = 26\times 000$), todos suministradas por Aldrich. Además, también se utilizó un PEEK sulfonado (40% de sulfonación), preparado en el laboratorio. Para ello se empleó PEEK en forma de grana (Aldrich) con un M_w de $20.800\text{ g}\times\text{mol}^{-1}$. En el capítulo 6 se describen los detalles de la síntesis y caracterización del PEEK sulfonado.

Por último, para preparar los materiales jerárquicos de iPP y PEEK, donde se combina grafeno con fibra de carbono, se empleó el tejido de fibra de carbono 0/90 (HexForce G0904D)

suministrado por Hexcel (Francia). Dicho tejido presenta una densidad superficial de $193 \text{ g}\times\text{m}^{-2}$ y está compuesto de hebras constituidas por fibras con diámetro individual de $7,4 \text{ }\mu\text{m}$.

3.2. Técnicas de caracterización

Para la preparación, caracterización y estudio de las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos obtenidos se emplearon diversas técnicas experimentales, que se describen brevemente a continuación.

3.2.1. Procesado de los compuestos

3.2.1.1. Mezclado en fase fundida

La preparación de los compuestos de iPP y PEEK se llevó a cabo mediante mezclado en el fundido, empleando una miniextrusora Haake Minilab II, con una cámara mezcladora de 7 cm^3 . En el caso de los nanocompuestos de iPP, se realizó un estudio previo para determinar las condiciones óptimas de procesado para conseguir una buena dispersión de la nanocarga. Se seleccionó una velocidad de rotores de 100 rpm, temperatura de $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de mezclado de 5 minutos. Respecto a las condiciones de procesado para la preparación de los nanocompuestos de PEEK, se empleó una velocidad de rotores de 150 rpm, una temperatura de $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de mezclado de 20 min. Dichas condiciones son análogas a las previamente empleadas por el grupo de investigación para alcanzar una óptima dispersión de nanotubos de carbono en la matriz PEEK.³

3.2.1.2. Moldeo por compresión

A fin de llevar a cabo la caracterización de las mezclas preparadas es necesario disponer del material en forma de película. Para ello, se empleó la técnica de moldeo por compresión. Se han empleado dos modelos de prensas; una prensa P-200-P Collins disponible en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC) que opera a temperaturas máximas de $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y una prensa de alta temperatura Fontijne presses capaz de alcanzar temperaturas de hasta $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, disponible en el Instituto Madrileño de Estudios Avanzados (IMDEA) de Materiales. La primera se utilizó en la preparación de los compuestos de iPP, mientras que la segunda se usó para el procesado de los compuestos de PEEK. Ambas prensas son programables y permiten aplicar programas de calentamiento y enfriamiento a velocidad controlada bajo una determinada presión.

Las condiciones específicas de prensado empleadas para cada uno de los nanocompuestos y de los sistemas multicapas se describen en los capítulos correspondientes. En todos los casos se empleó un marco de latón de dimensiones definidas, a fin de ejercer control sobre las dimensiones finales de los materiales preparados. Además, se emplearon platos planos de latón de 4 mm de espesor situados en la parte superior e inferior del sistema, para garantizar la obtención de películas con espesor regular y uniforme. Asimismo, se empleó Upilex® entre la muestra y los platos de latón como superficie antiadherente, que facilita la separación de la muestra.

3.2.2. Técnicas estructurales y morfológicas

3.2.2.1. *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*

Se ha empleado espectroscopia infrarroja en modo de transmisión para estudiar la modificación covalente del grafeno. La espectroscopia infrarroja se fundamenta en los tránsitos espectroscópicos que se producen entre los niveles vibracionales de las moléculas y que son característicos de las distintas agrupaciones atómicas en moléculas o segmentos de macromoléculas. Para que una molécula absorba radiación IR y se excite vibracionalmente es necesario que la frecuencia de la radiación coincida con la frecuencia asociada al salto vibracional y, además, es necesario que la vibración sea activa en infrarrojo, es decir debe producirse un cambio en el momento dipolar del enlace durante la vibración.⁴⁻⁶ En este estudio se empleó un espectrómetro Perkin-Elmer System 2000 FTIR, trabajando en modo de transmisión. Para ello, se prepararon las muestras en forma de pastilla mediante mezclado con bromuro potásico (KBr) y posterior compresión.

3.2.2.2. *Espectroscopia Raman*

La espectroscopia Raman, al igual que la infrarroja, se emplea en el estudio de transiciones entre niveles energéticos vibracionales de la materia. En esta técnica, se irradia una muestra con radiación monocromática de alta energía, y pese a que la mayoría de los fotones serán dispersados elásticamente, lo que se conoce como radiación Rayleigh, existe una pequeña fracción de fotones capaces de interaccionar con la molécula intercambiando energía a través de un choque inelástico. Este último tipo de interacción, pese a ser menos abundante, es la que aprovecha la espectroscopia Raman para obtener información sobre los estados vibracionales de los enlaces moleculares.

El efecto Raman se produce cuando uno de los fotones incidentes es capaz de excitar uno de los electrones del enlace a un estado de vibración virtual y posteriormente este se relaja emitiendo radiación. Se pueden distinguir dos tipos de dispersión Raman, en función del estado energético vibracional inicial del electrón excitado: i) cuando el electrón se encuentra en el estado

fundamental, aquel de menor energía, la radiación emitida genera la dispersión Raman Stokes y ii) cuando el electrón se encuentra en un nivel excitado vibracional se produce la dispersión Raman anti-Stokes. La intensidad de la radiación Raman Stokes es, generalmente, más intensa que la Raman anti-Stokes, debido a que la población de electrones en el estado fundamental es superior a la de los estados vibracionales excitados. Además, la espectroscopia Raman requiere del empleo de fuentes con radiación monocromática, debido a la baja intensidad de la fracción de luz dispersada inelásticamente. Por ello, normalmente se emplean láseres en el rango visible, IR cercano o ultravioleta cercano. Un requisito para que un modo de vibración sea activo en Raman es que se produzca un cambio en la polarización del enlace durante la vibración, es decir, que se produzca una deformación de la nube de electrones. La magnitud en el cambio de la polarizabilidad del enlace durante la vibración determinará la intensidad de la dispersión emitida por el sistema.^{4,5,7} En este estudio se empleó un microscopio Raman confocal Renishaw InVia Reflex, utilizando un láser de Ar-Kr con una longitud de excitación de 514 nm y un filtro tipo EDGE.

Esta técnica es especialmente importante en la caracterización de materiales grafénicos, ya que en base a los cambios producidos en las intensidades, posiciones, anchuras a media a altura de sus bandas se puede discernir entre el grafeno y sus derivados (GRM). En el caso del grafeno, sus bandas Raman se asocian a las vibraciones propias de la red sp^2 y son muy sensibles a la presencia de defectos que rompen la simetría cristalina, ya sea en forma de bordes o por cambios en la hibridación de los átomos de carbono. La Figura 3.1 muestra los espectros Raman de los dos grafenos comerciales (AngsG y AvanG) empleados en el desarrollo de esta investigación. Estos espectros se midieron directamente sobre las muestras en estado pulverulento. Los espectros muestran claramente las bandas de primer orden, G y D, y las de segundo orden, 2D y G+D, típicas de un óxido de grafeno reducido (rGO).^{8,9}

La banda D está directamente relacionada con la calidad estructural del plano basal sp^2 del grafeno, siendo muy sensible a la cantidad de átomos de carbono con hibridación sp^3 . Por otro lado, la banda G se asocia con el orden de la muestra y con su carácter grafitico. Consecuentemente, la relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) es un parámetro indicativo de la calidad estructural del GRM y, por ello, se ha calculado para el AngsG y AvanG. Su cálculo ha requerido de la deconvolución de la banda formada por el solapamiento de las bandas D y G, empleando un ajuste a curvas Lorentzianas. En el caso del AngsG la relación I_D/I_G adquiere un valor de 1,02, mientras que para el AvanG es de 0,85, siendo ambos valores coherentes con un rGO.^{8,9}

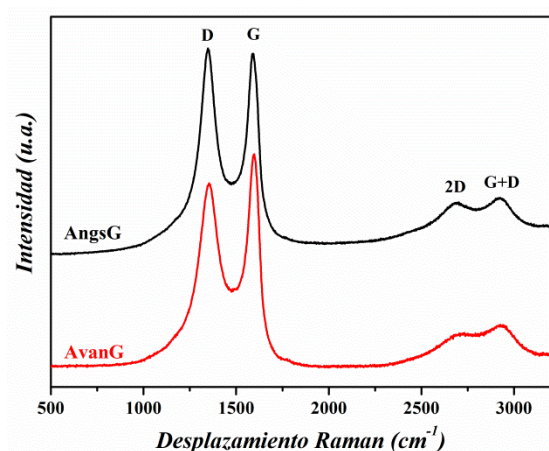


Figura 3.1. Espectros Raman de los grafenos de partida empleados en este estudio: AngsG y AvanG.

3.2.2.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica que proporciona información acerca de la estructura química de la muestra analizada. Se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos con espín nuclear distinto de cero, como el hidrógeno o el carbono 13. Estos núcleos absorben energía a una determinada frecuencia (frecuencia de absorción) cuando son situados en un campo magnético. El valor de esta frecuencia es dependiente del campo magnético aplicado y del entorno químico del núcleo. Para evitar la dependencia entre el valor de la frecuencia y el campo magnético aplicado, se definió una escala relativa y adimensional denominada desplazamiento químico, expresada como partes por millón (ppm) y que requiere del empleo de una sustancia de referencia. Al caracterizar una muestra mediante ^1H -RMN se obtiene un espectro con distintas señales. La posición de la señal proporciona información acerca de su entorno químico, es decir de la naturaleza de los grupos funcionales situados en sus cercanías y su integral es proporcional al número de núcleos químicamente equivalentes. Por otro lado, parte de la información más útil proviene del acoplamiento entre núcleos activos que resulta en la división de las señales RMN y proporciona información detallada sobre la conectividad de los átomos en la molécula.

En resumen, esta técnica permite identificar grupos funcionales y cuantificar el número y tipo de entidades químicas en una molécula. La RMN se puede aplicar tanto a muestras en estado sólido como en disolución.^{4,10} En este trabajo se utilizó la técnica de RMN de protón en estado líquido para llevar a cabo la caracterización del PE-OH y de sus derivados empleados en la funcionalización del grafeno. Además, también se empleó en la caracterización del PEEK sulfonado, permitiendo la

cuantificación del grado de sulfonación en el compuesto. El equipo empleado fue un espectrómetro Bruker DPX300, la muestra fue previamente disuelta en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆, Aldrich) y los desplazamientos químicos se referenciaron con la señal a 0,0 ppm del tetrametilsilano (TMS).

3.2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite obtener imágenes de la superficie de una muestra, proporcionando información sobre la dispersión de una fase en otra y sobre el tamaño de los dominios en un compuesto.¹¹ La microscopia SEM se basa en el análisis de los electrones secundarios que se extraen de un material al hacer incidir un haz de electrones sobre el mismo. Para ello, los electrones se aceleran en la columna del microscopio, aplicando una diferencia de potencial del orden de pocas decenas de kV, y después se focalizan mediante lentes sobre la superficie de la muestra, de tal modo que el haz incidente sea lo más pequeño posible y se obtenga una mejor resolución. El grado de orientación de la superficie con respecto al haz de electrones incidentes, así como el tipo de material, influyen en la intensidad que llega al detector, siendo estas diferencias de intensidad las que permiten dilucidar la topografía de la muestra.¹¹

El estudio morfológico se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S8000 disponible en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. Las imágenes SEM se emplearon para estudiar la morfología de las nanocargas funcionalizadas o sin funcionalizar y la sección transversal de los nanocompuestos y materiales jerárquicos preparados.

Las muestras de grafeno y sus derivados funcionalizados fueron directamente depositadas en forma pulverulenta sobre el porta-muestras de SEM empleando cinta adhesiva de carbono. En el caso de los nanocompuestos y de los materiales jerárquicos se estudió la sección transversal obtenida a partir de la fractura criogénica del material correspondiente.

3.2.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) es una técnica microscópica en la que un haz de electrones se transmite a través de una muestra ultra-fina, interactuando con la muestra a medida que pasa por ella. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente. Todos estos electrones son conducidos y modulados por unas lentes para formar la imagen aumentada de la muestra, proporcionando información sobre su estructura. La información que se obtiene es una imagen con

distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.¹²

Las microfotografías TEM de los nanocompuestos de SEBS, iPP y PEEK se realizaron con un microscopio TEM Philips Tecnai 20 disponible en la Universidad Rey Juan Carlos (URJC), con una resolución de 0,27 nm y $\pm 70^\circ$ de inclinación en la muestra en condiciones de alto vacío. La preparación de las muestras también se llevó a cabo en la URJC. Para ello se utilizó un ultra-crio microtomo con cuchilla de diamante, trabajando a temperaturas próximas a -60°C a fin de prevenir la deformación plástica durante el corte. Las secciones cortadas, con un espesor comprendido entre 50 y 100 nm, fueron depositadas sobre rejillas TEM de cobre. Estas secciones fueron empleadas directamente para evaluar la dispersión del grafeno a lo largo de la matriz polimérica.

En el caso particular de las muestras de SEBS, algunas de las secciones preparadas mediante ultra-crio microtomo fueron sometidas a un proceso de tinción total o parcial, empleando vapores de óxido de rutenio, con el fin de visualizar la distribución de los dominios.^{13,14} Para ello se empleó una disolución de tretaóxido de rutenio al 0,5% en peso en agua desionizada. La tinción total de las muestras, empleando tiempos de tinción de ~ 20 minutos, permite visualizar claramente los dominios del SEBS, lo que permite analizar la morfología desarrollada en el SEBS, pero se pierde información sobre la dispersión del grafeno. En contraposición, el proceso de tinción parcial (tiempo de tinción entre 2 y 4 minutos) permite distinguir la distribución tanto del grafeno como de los dominios del copolímero de bloque.

Las microfotografías TEM de los grafenos comerciales empleados en este estudio fueron tomadas un microscopio JEM 2100HT equipado con una cámara CCD ORIUD SC1000 (modelo 832), en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Para ello se preparó una suspensión muy diluida ($\sim 5 \times 10^{-4}$ g/mL) de grafeno en N-metil-2-pirrolidona (NMP), que requirió de la aplicación de ultrasonidos durante 30 minutos empleando una punta de ultrasonidos Hielscher DRUP400S (potencia máxima de 400 W y frecuencia máxima de 24 kHz). A continuación se tomó 1 mL de esta suspensión y se diluyó en 9 mL de NMP, seguido de tratamiento con ultrasonidos durante 30 min. Finalmente se depositó una gota de la suspensión sobre la rejilla TEM de cobre recubierta con una película de carbono. Los resultados de la caracterización TEM de los grafenos de partida se muestra a continuación.

Con la microscopía TEM se pretende determinar las dimensiones laterales de los grafenos comerciales empleados en este estudio. La Figura 3.2 muestra imágenes TEM para los dos grafenos, AngsG y AvanG. Principalmente se encontraron láminas sueltas y extendidas, con alta presencia de

monocapas (regiones con mayor transparencia y menos oscuras), especialmente para la muestra AvanG. Estas observaciones ponen de manifiesto la efectividad del protocolo de preparación de la muestra a la hora de exfoliar y dispersar el grafeno en NMP. En todas las imágenes, exceptuando la Figura 3.2.C, se observa que la lámina o láminas de grafeno están arrugadas, fenómeno característico en el grafeno debido a la inestabilidad termodinámica propia de los sistemas bidimensionales, combinado con la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 . Aunque las láminas del AngsG están más arrugadas mantienen su identidad laminar.

Respecto a las dimensiones laterales, éstas son más pequeñas de lo esperado, no superando en ninguno de los casos los 5 μm . La discrepancia entre las dimensiones laterales determinadas mediante microscopía TEM y los datos proporcionados por la casa comercial se debe al deterioro sufrido por el grafeno durante el proceso de preparación de la muestra.

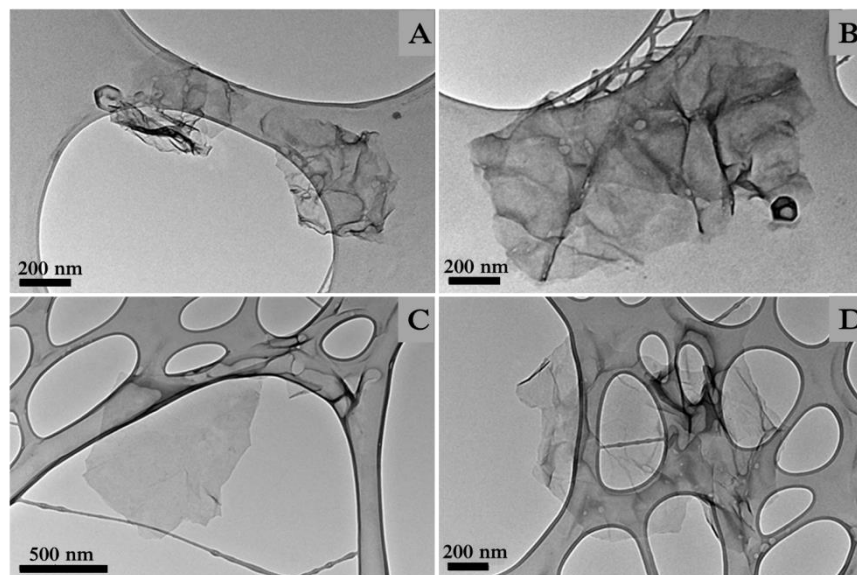


Figura 3.2. Microfotografías obtenidas mediante TEM para los grafenos de partida: AngsG (A y B) y AvanG (C y D).

3.2.2.6. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que permite la obtención de imágenes de la superficie de la muestra objeto de estudio. Esta técnica se basa en las interacciones atómicas que tienen lugar entre la superficie de la muestra y una punta durante el movimiento de barrido de la punta sobre la muestra. En contacto con la superficie de la muestra, la palanca donde va colocada la punta se deforma en función de la topografía de ésta, detectándose esa

deformación mediante un fotodiodo sobre el que incide el reflejo de un haz láser dirigido sobre la palanca. Un sistema de retroalimentación se encarga de acercar o alejar la muestra mediante un cristal piezoeléctrico situado debajo de la muestra, de tal forma que la deformación de la palanca sea constante. La imagen se obtiene al registrar los desplazamientos que el piezoeléctrico realiza para mantener constante la fuerza que la palanca ejerce sobre la muestra en cada punto de la superficie barrida. Esta técnica permite la obtención de imágenes topográficas en 3D, hacer medidas del orden de los nanómetros, detectar fuerzas de nanonewtons, hacer mediciones de viscoelasticidad y dureza de las muestras, entre otras. La microscopía AFM, a diferencia del microscopio electrónico, no requiere trabajar en condiciones de vacío y tampoco es necesario que la muestra sea conductora, características que amplían el tipo de muestras que se pueden analizar. Sin embargo, un requisito que deben cumplir las muestras es que sean lo más planas y homogéneas posibles.¹⁵

En esta tesis se empleó un microscopio AFM de la casa Veeco, del tipo MultiMode SPM con controlador Nanoscope IVa. El modo de trabajo fue de contacto oscilante (“tapping mode”), por lo que se emplearon puntas de silicio con una constante de muelle de $40 \text{ N}\times\text{m}^{-1}$ y una frecuencia de resonancia de 300 kHz. Este modo de trabajo mide la topografía tocando intermitentemente la superficie de la muestra con una punta oscilante, siendo posible la obtención de imágenes de fase cuyo contraste está causado por diferencias en las propiedades de adhesión y viscoelasticidad de la superficie de la muestra. En este tipo de imágenes se mide el retraso en la fase de oscilación de la punta medido en el fotodiodo, con respecto al valor de fase de oscilación proporcionado por el piezo del soporte de la punta.¹⁶ Todos los ensayos se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales. La técnica AFM se utilizó para analizar la morfología desarrollada en el copolímero de bloque SEBS, que está formado por dominios estirénicos rígidos y olefínicos blandos.

3.2.2.7. Difracción de rayos X a ángulos altos y bajos (WAXS/SAXS)

En general, los Rayos X interactúan principalmente con los electrones de la muestra, y es por ello que los experimentos típicos de difracción proporcionan información acerca de las disposiciones atómicas, ya que éstas son las causantes de la distribución de densidad electrónica en los sistemas cristalinos. Dichas interacciones conducen a difracciones a ángulos altos (WAXS). Sin embargo, los polímeros tienen carácter amorfo o semicristalino donde las variaciones de densidad electrónica en el seno de la muestra pueden darse también a mayor escala. Por ejemplo, en polímeros semicristalinos donde las regiones cristalinas quedan alternadas con regiones amorfas, o en copolímeros de bloque con separación ordenada en dos fases, donde una de las fases (con geometría laminar, cilíndrica o esférica) se encuentra inmersa en la matriz continua del otro componente. En estos casos, la difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXS) es capaz de

proporcionar información acerca del largo espaciado en polímeros semicristalinos y de las distancias entre fases diferenciadas y ordenadas en copolímeros de bloque.¹⁷

La estructura cristalina del iPP y sus nanocompuestos se evaluó mediante WAXS, estos difractogramas se obtuvieron en un difractómetro de rayos-X D8 Advance, Bruker, empleando una fuente de radiación $K\alpha$ de cobre con una longitud de onda de 0,15418 nm. Estos se registraron a temperatura ambiente en la región angular de 5° a 40° con una velocidad de 2° por minuto.

Las muestras de SEBS y sus nanocompuestos se han estudiado mediante SAXS, lo que permite analizar las periodicidades de largo alcance en estos materiales. En general, las difracciones a ángulos bajos son de mucha menor intensidad que a ángulos altos y por ello se utiliza radiación sincrotrón. Consecuentemente, los diagramas de difracción bidimensionales SAXS se obtuvieron en la línea de difracción no cristalina (BL11-NCD, Non-Crystalline Diffraction) disponible en las instalaciones del sincrotrón ALBA (Barcelona, España), empleando radiación con longitud de onda de 0,099 nm. Las medidas se realizaron en películas de 0,5 mm de espesor colocadas en posición perpendicular al haz incidente. Estos experimentos, al igual que el tratamiento de datos, se llevaron a cabo en colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Araceli Flores, perteneciente al departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC). El análisis de los patrones de difracción SAXS se llevó a cabo con la ayuda del software Fit2D y los perfiles de intensidad dispersada, I , en función del vector de onda, q ($q = 4 \cdot \pi \cdot \sin\theta/\lambda$), se obtuvieron a partir de la integración de la intensidad sobre una pequeña porción de ángulo azimutal.¹⁸

3.2.3. Análisis térmico

3.2.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico que suministra información sobre la pérdida o ganancia de peso de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada. Dicho programa es, por lo general dinámico, calentando la muestra a una velocidad constante mientras que la variación de peso experimentada por la muestra se va registrando mediante una microbalanza de alta precisión.¹⁹ El estudio de la estabilidad térmica de los nanocompuestos, así como de los materiales de partida, se realizó empleando una termobalanza TA Instruments Q50 en un intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y bajo atmósfera controlada de nitrógeno o aire, con un caudal de 60 cm³×min⁻¹. Los ensayos se llevaron a cabo empleando aproximadamente 10 mg de muestra contenidos en crisoles de platino.

A partir de las curvas de degradación integral y diferencial, se han podido determinar los límites de estabilidad térmica de los diferentes materiales. Se han utilizado dos parámetros comparativos: la temperatura de inicio de la degradación, generalmente considerada como la temperatura a la que se produce una pérdida de peso del 5% en la curva integral, $T_{5\%}$, y la temperatura correspondiente al máximo de velocidad de degradación, T_{\max} , obtenida de la curva diferencial.

3.2.3.2. *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

Esta técnica permite medir la transferencia de energía en forma de calor entre una muestra y el medio ambiente, tanto en condiciones isotermas (temperatura constante) como en condiciones dinámicas (temperatura variable). En DSC se someten una muestra y una referencia a un ciclo de calentamiento o enfriamiento a una velocidad constante. Cuando la muestra experimenta una transición térmica en la que tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el equipo DSC agrega o retira energía para compensar inmediatamente cada diferencia registrable entre la temperatura de la muestra y la de referencia, manteniéndolas a una temperatura idéntica. Se registra de forma continua la energía suministrada, produciendo un termograma que mide la capacidad térmica de la muestra en función de la temperatura o del tiempo, $\Delta C_p(T,t)$.²⁰ Se empleó un equipo Perkin Elmer DSC-7/7000/UNIX/DX y las muestras se prepararon en cápsulas de aluminio. En todos los casos se utilizó atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de $20 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$.

El estudio del proceso de cristalización en las muestras de iPP se llevó a cabo enfriando las muestras hasta 40°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ tras haberlas sometido a un calentamiento a 210°C durante 5 minutos para eliminar su historia térmica y mecánica.^{21,22} Posteriormente, para estudiar su fusión las muestras se calentaron hasta 210°C a la misma velocidad. Las muestras de PEEK se sometieron al mismo protocolo de enfriamiento y calentamiento, pero llegando hasta una temperatura de 380°C . Para la determinación de las transiciones térmicas, se asignaron los máximos de las transiciones endotérmicas y los mínimos de las exotérmicas a las temperaturas de fusión y cristalización, respectivamente. La conversión correspondiente de los valores aparentes de entalpía, tanto de los procesos de fusión como de cristalización, ΔH_m y ΔH_c respectivamente, hasta valores de cristalinidad, χ_m y χ_c , se realizó considerando la ecuación 3.1.

$$\chi_m = \frac{\Delta H_{m,\text{polímero}}}{\Delta H_{100} \times w_{\text{polímero}}} \cdot 100 \quad \text{o} \quad \chi_c = \frac{\Delta H_{c,\text{polímero}}}{\Delta H_{100} \times w_{\text{polímero}}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

donde ΔH_{100} es la entalpía de fusión del sistema polimérico 100% cristalino y $w_{\text{polímero}}$ es la fracción en peso del polímero en las mezclas. En el caso del iPP se empleó un valor de $\Delta H_{100} = 177 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$,²³ mientras que para el PEEK se empleó un valor de $130 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$.²⁴

3.2.4. Análisis elemental

El análisis elemental o microanálisis es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en una muestra, permitiendo la determinación de su composición química. La técnica está basada en la volatilización de una muestra por combustión completa e instantánea en atmósfera de oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O , NO_x y SO_x son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción, obteniéndose CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 . Estos gases son posteriormente separados de forma selectiva empleando columnas específicas para ser desorbidos térmicamente. Los gases pasan de forma separada por detectores de infrarrojo en el caso del CO_2 , SO_2 y H_2O y por un detector de conductividad térmica para el N_2 . Por último, se determina el contenido porcentual de cada elemento teniendo en consideración el peso inicial de la muestra y los datos proporcionados por los detectores, tanto para la muestra objeto de estudio como para la sustancia patrón.²⁵ Se utilizó un equipo LECO CHNS-932, siendo necesario para el análisis 1 mg de cada muestra.

3.2.5. Conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica se llevaron a cabo en pastillas prensadas (13 mm de diámetro) o en películas (cortadas en piezas de $0,7 \times 1,4 \text{ cm}$) perfectamente secadas a vacío durante 24h. Las medidas de conductividad superficial se hicieron utilizando un dispositivo de cuatro puntas (Figura 3.3.A) equipado con dos fuentes de corriente y un microvoltímetro digital (DMV-001). Una de las fuentes es de baja corriente (LCS-02), siendo capaz de aplicar intensidades entre $2 \mu\text{A}$ y 2 mA , mientras que la otra es de corriente constante (CCS-01) y aplica entre 20 y 200 mA , lo que permite medir valores de conductividad $\geq 10^{-7} \text{ S/cm}$, siendo este el límite de detección de la técnica. Para la medida se aplica una determinada corriente entre las dos puntas exteriores del sistema de cuatro puntas y se registra el potencial generado entre las dos puntas interiores (Fig. 3.3.A). El cálculo de la conductividad se efectuó aplicando la ecuación 3.2.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \rightarrow \rho = 4,5234 \times t \times \frac{V}{I} \times f_1 f_2 \quad (3.2)$$

donde: ρ es la resistividad, t es el espesor, f_1 es el factor de corrección geométrico para muestras de espesor finito situadas sobre una superficie aislante y f_2 es el factor de corrección geométrico para muestras con ancho finito.

El factor geométrico f_1 viene dado por la siguiente ecuación:

$$f_1 = \frac{\ln 2}{\ln \left[\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right]} \quad (3.3)$$

donde s es la distancia entre las puntas, 0,2 cm en este sistema, y el valor de f_2 se obtiene de tablas en la literatura.²⁶

La conductividad transversal se midió empleando un multímetro con función óhmetro (esquema mostrado en la Figura 3.3.B). El óhmetro permite la determinación de la resistencia (R) que opone la muestra al paso de corriente. Conociendo el espesor de la muestra y su sección podemos determinar la resistividad (ρ) para cada muestra aplicando la siguiente ecuación:

$$\rho = R \times \frac{S}{t} \quad (3.4)$$

donde S es la sección de la muestra y t es el espesor. Sabiendo que la conductividad es la inversa de la resistividad (ecuación 3.2) podemos calcular la conductividad transversal.

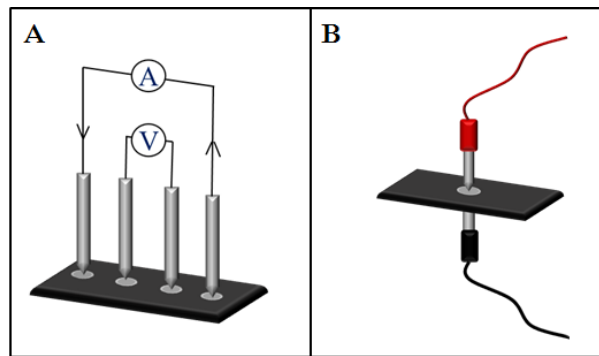


Figura 3.3. Esquema de medida de la conductividad superficial por la técnica de las cuatro puntas (A) y de medida de la conductividad transversal con óhmetro (B).

Los contactos en la muestra se realizaron con barniz conductor RS Pro Plata, para minimizar la caída óhmica.

3.2.6. Comportamiento reológico

El estudio del comportamiento reológico de los nanocompuestos de iPP se llevó a cabo en IMDEA Materiales (Getafe, España), en colaboración con el Dr. Juan Pedro Fernández-Blázquez. Para ello se trabajó en modo oscilatorio, empleando el reómetro AR200EX (TA Instruments) de platos paralelos de aluminio y muestras de 25 mm de diámetro y espesor aproximado de 500 μm . En los ensayos, las muestras fueron sometidas a una deformación oscilante tipo cizalla de amplitud constante e igual al 3% durante un barrido de frecuencias angulares desde 0,1 hasta 500 $\text{rad}\times\text{s}^{-1}$ a 190 $^{\circ}\text{C}$. La viscosidad compleja, η^* (módulo de la parte real e imaginaria de la viscosidad) puede determinarse a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta^* = \frac{|G' + G''|}{\omega} \quad (3.5)$$

donde ω es la frecuencia de la deformación oscilatoria impuesta al material.

3.2.7. Propiedades mecánicas

3.2.7.1. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción son ensayos destructivos comúnmente empleados en el estudio de las propiedades mecánicas de un material. En este tipo de ensayos la probeta del material se fija a la máquina de ensayos que consta de dos mordazas, una fija y otra móvil, una célula de carga y un extensómetro. Las máquinas de tracción permiten monitorizar la fuerza aplicada y la deformación producida mientras que las mordazas se separan a una velocidad controlada. Durante un ensayo de tracción se produce la deformación de la probeta al aplicarle una carga progresiva en sentido axial. Esta carga provoca que la probeta se vaya alargando en longitud y estrechando en sección de un modo progresivo hasta rotura, monitorizando la resistencia que opone el material a ser deformado. Para el análisis de las propiedades mecánicas, se usa la relación esfuerzo-deformación del material y se representa la tensión (cociente entre la fuerza aplicada y la sección inicial de la probeta) frente al alargamiento (extensión porcentual referida a la longitud inicial). A partir de la curva esfuerzo-deformación es posible determinar el módulo de Young, de la pendiente de la curva entre el 1 y el 2% de deformación, la resistencia a la tracción, como el máximo valor de esfuerzo a lo largo de la curva, y la deformación a rotura.^{27,28} El módulo de Young expresa la rigidez de un material y, en el

caso de nanocompuestos, este parámetro puede variar en gran medida dependiendo de la naturaleza de las interacciones entre la matriz y la carga. El equipo empleado para llevar a cabo estos ensayos fue un Instron 3366 con una célula de carga de 100 N. Los ensayos se realizaron sobre probetas de tipo halterio aplicando una velocidad de deformación de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ en el caso de los nanocompuestos de iPP y de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ para los de SEBS. La distancia inicial entre las mordazas fue de 15 mm y todos los ensayos se realizaron a una temperatura de $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del 50%. Las probetas tipo halterio utilizadas fueron mecanizadas a partir de películas de $500 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor empleando un troquel de 35,2 mm de alto y 2 mm de ancho. Se ensayaron un mínimo de cinco probetas por muestra.

3.2.7.2. *Análisis mecanodinámico (DMA)*

El comportamiento mecánico de los nanocompuestos de PEEK con grafeno se ha estudiado mediante análisis mecanodinámico (DMA). Los materiales poliméricos tienen un comportamiento viscoelástico de tal forma que al someterlos a un esfuerzo mecánico, éstos disipan parte de la energía calentándose y el resto la almacenan. El análisis mecanodinámico permite estudiar el desfase entre la respuesta del material respecto a la perturbación cuando este se somete a un esfuerzo sinusoidal en función de la temperatura. Este desfase se estudia aplicando la base matemática del movimiento armónico simple, que descompone el módulo resultante complejo en dos componentes: i) una parte real, módulo de almacenamiento, E' , que da una idea de la energía retenida, y ii) una parte imaginaria o módulo de pérdida, E'' , que como su nombre indica está relacionado con la energía disipada en las zonas de relajación del polímero. El cociente de ambos módulos es la tangente de pérdida, $\tan\delta$. Mediante esta técnica se estudia la transición vítrea asociada a la fase amorfa (T_g), así como el módulo de almacenamiento, E' .²⁹

Las medidas mecanodinámicas fueron realizadas en un equipo mecanodinámico Q 800 DMA (TA Instruments) en modo de tensión. Se emplearon probetas de 10,0 mm de longitud, 2,7 mm de ancho y 0,5 mm de espesor, mecanizadas a partir de películas con $500 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor. Las medidas se obtuvieron mediante barridos desde $-130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ empleando una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una frecuencia de 1 Hz con una amplitud de $10 \text{ }\mu\text{m}$.

3.2.7.3. *Estudio de la micromecánica interfacial mediante espectroscopia Raman*

Durante la estancia pre-doctoral realizada en el Instituto del Grafeno de la Universidad de Manchester, se llevó a cabo el estudio de la adhesión o mecánica interfacial entre el refuerzo y la matriz polimérica de iPP. En los nanocompuestos de iPP se emplearon dos tipos de refuerzo: el grafeno comercial AvanG y un grafeno funcionalizado con cadenas cortas de polipropileno. Tal y como se mencionó en el capítulo 1, el objetivo de incorporar funcionalidades químicas al grafeno ha sido el de mejorar tanto la dispersión del refuerzo en la matriz como el grado de interacción matriz/refuerzo. Ambos parámetros son cruciales para que el grafeno ejerza un refuerzo efectivo, ya que la existencia de interacciones grafeno/polímero genera una transferencia óptima de carga desde la matriz al refuerzo.

La evaluación del grado de dispersión se puede realizar mediante técnicas microscópicas, tales como SEM y TEM, que proporcionan información acerca de la distribución del grafeno a lo largo de la matriz. Sin embargo, evaluar el grado de adhesión entre ambos componentes es mucho más complejo. En nuestro caso, la evaluación de la micromecánica interfacial se abordó empleando espectroscopia Raman acoplada a un sistema de deformación de la muestra en flexión sobre cuatro puntos (Figura 3.4). Este sistema permite monitorizar, en el caso de que exista interacción entre ambos componentes, la transferencia de carga desde la matriz polimérica hacia el refuerzo. Este estudio se basa en los desplazamientos químicos que experimentan las bandas del grafeno al ser este sometido a un proceso de deformación.³⁰⁻³⁴ Se ha podido establecer que la eficiencia de refuerzo es proporcional a la magnitud del desplazamiento de las bandas Raman del grafeno cuando se aplica una deformación uniaxial al sistema.

El estudio de los procesos de deformación de los nanocompuestos de iPP/grafeno mediante espectroscopia Raman se realizó en colaboración con el grupo del Profesor Robert J. Young, grupo pionero en el empleo de esta técnica. Este grupo ha diseñado un sistema espectro-mecánico que permite el seguimiento del proceso de deformación del grafeno mediante espectroscopia Raman. En el ensayo, la muestra se somete a un proceso de deformación de forma gradual y simultáneamente se registra el espectro Raman para cada etapa de deformación. Estos ensayos permiten monitorizar el proceso de transferencia de carga desde la matriz al grafeno.

En nuestros sistemas se analizó el desplazamiento de la banda 2D del grafeno con el aumento de la deformación aplicada. Además, se ha demostrado que la velocidad de desplazamiento de la posición de las bandas Raman 2D (ω_{2D}) respecto a la deformación aplicada (ϵ) permite la

determinación directa del módulo de Young efectivo del refuerzo, E_{eff} , a partir de la siguiente ecuación:^{35,36}

$$E_{eff} = \frac{(d\omega_{2D}/d\varepsilon)}{(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Ref}} \times \frac{t_{Gra}}{t_{Refuerzo}} \times E_{Gra} \quad (3.6)$$

donde $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)$ y $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Ref}$ son las velocidades de desplazamiento de la banda 2D respecto a la deformación aplicada para el nanocompuesto investigado y para una monocapa de grafeno, respectivamente; t_{Gra} y $t_{Refuerzo}$ son los espesores del grafeno monocapa y del refuerzo empleado, respectivamente y E_{Gra} es el módulo de Young para una monocapa de grafeno. Los valores de referencia para grafeno fueron: $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Ref} = -60 \text{ cm}^{-1}/\%$, $t_{Gra} = 0,34 \text{ nm}$, $E_{Gra} = 1050 \text{ GPa}$.^{35,36}

En este estudio se emplearon probetas rectangulares de dimensiones $8 \times 2 \text{ cm}$ y espesor 2 mm . Para el ensayo, se adhirió a la superficie de las probetas un sensor de deformación mediante un adhesivo instantáneo comercial (Figura 3.4.A). Se utilizó un equipo Raman LabRam HR Evolution equipado con un láser de HeNe de longitud de onda 633 nm . Los ensayos se llevaron a cabo deformando gradualmente la muestra y tomando un espectro Raman tras cada etapa de deformación. Es importante destacar que el espectro Raman siempre se tomó en la misma región de la muestra, la región central de la probeta ubicada en las proximidades del sensor de deformación (Figura 3.4.B). En todos los casos se empleó un haz de luz polarizado en dirección paralela a la dirección de deformación, ya que se ha demostrado que el desplazamiento de las bandas es más acusado cuando la luz se encuentra polarizada en dicha dirección.³⁷ Los espectros obtenidos se analizaron con el Software Origin 8.0, y las bandas 2D se ajustaron a curvas Lorentzianas.

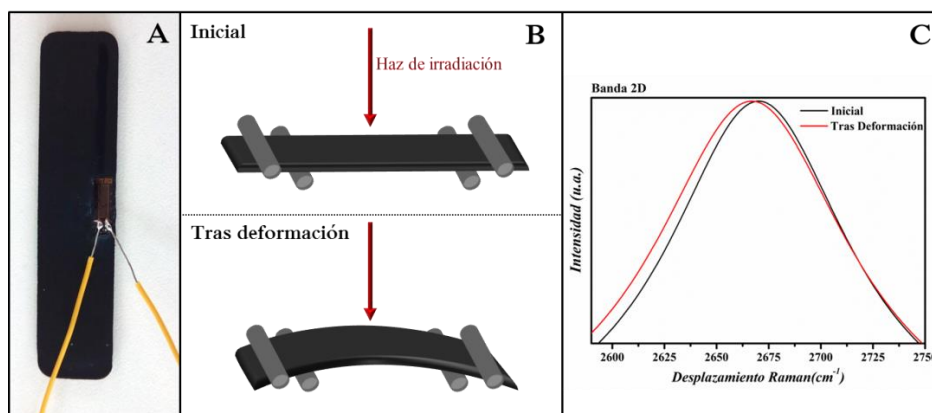


Figura 3.4. Foto de un nanocompuesto de iPP con el sensor adherido a su superficie (A), representación esquemática del protocolo llevado a cabo (B) y representación de la curva 2D antes y después de aplicar una deformación (C).

3.2.7.4. Resistencia interlaminar mediante ensayos de viga corta

Los materiales compuestos con tejido de fibra de carbono se utilizan en la industria aeronáutica³⁸ y en automoción³⁹ como componentes estructurales que deben soportar diversas cargas durante su ciclo de vida útil. Las propiedades mecánicas de este tipo de materiales dependen de diversos factores como la relación fibra/polímero, las propiedades intrínsecas de ambos componentes y principalmente se encuentran estrechamente vinculadas con la naturaleza de la interfase fibra/polímero. Por ello, el estudio de las propiedades interlaminares es fundamental, ya que el principal tipo de fallo mecánico en estos sistemas se origina en la interfase fibra/polímero. En esta tesis se realizaron ensayos de viga corta de acuerdo con la norma ASTM D2344/D2344M para determinar la resistencia al corte interlaminar (F_{SBS}) en los materiales multicapas de iPP y PEEK. Este ensayo destaca, entre los múltiples disponibles, por su simplicidad y por el pequeño tamaño de las probetas a ensayar. El ensayo consiste en aplicar a una probeta de espesor mínimo 2 mm y dimensiones laterales determinadas (largo = 6×espesor y ancho = 2×espesor) una flexión en tres puntos para que el fallo se produzca por cortadura interlaminar, es decir, en la horizontal entre las láminas, Figura 3.5.

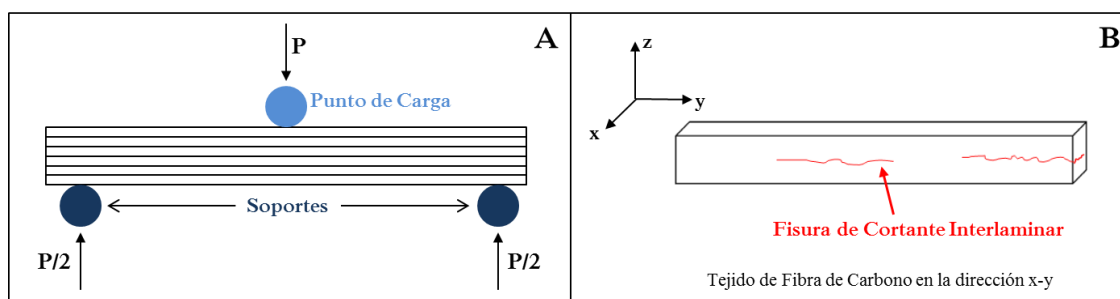


Figura 3.5. Esquema de carga en el ensayo de viga corta (A), representación del fallo interlaminar de cortante en el laminado (B).

En el ensayo se registra la carga aplicada frente a la deformación sufrida por la probeta, obteniendo la carga máxima aplicada ($P_{m\acute{a}x}$), que se emplea para determinar la F_{SBS} según la siguiente ecuación:

$$F_{SBS} = 0,75 \times \frac{P_{m\acute{a}x}}{a \times e} \quad (3.7)$$

donde a y e son el ancho y el espesor de la probeta, respectivamente.

Cabe destacar que en este tipo de ensayo no se puede garantizar que el fallo se produzca puramente por cortadura interlaminar, ya que este está influenciado por la flexión aplicada y las tensiones de contacto. Por ello, es conveniente evaluar el modo de fallo en las probetas ensayadas mediante microscopía óptica, para verificar que realmente el modo de fallo es por cortadura interlaminar. En la Figura 3.6 se representan los distintos tipos de fallo que pueden producirse en un ensayo a viga corta.

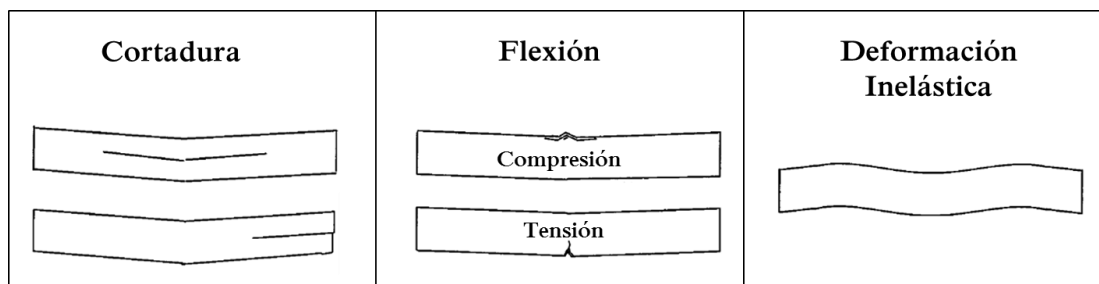


Figura 3.6. Típicos modos de fractura en el ensayo a viga corta.

Los ensayos de cortadura a viga corta que se presentan en esta tesis se llevaron a cabo en IMDEA Materiales (Getafe, España) empleando un equipo Instron 3384, con una célula de carga de 2 kN y una separación entre apoyos de 9 mm. Los ensayos se realizaron empleando una velocidad de carga de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y utilizando un mínimo de 5 probetas por muestra.

3.2.8. Técnica de ultrasonido C-Scan

La técnica de ultrasonidos C-Scan es una técnica de inspección no destructiva que permite evaluar la consolidación en materiales compuestos tipo sándwich. El sistema permite encontrar y determinar el tamaño y posición de defectos típicos en materiales compuestos (delaminaciones, porosidad, grietas, etc.). Un sistema típico de inspección se compone de varias unidades funcionales, tales como el emisor/receptor, el transductor y los dispositivos de visualización (pantalla). El ultrasonido se introduce y se propaga a través de la muestra en forma de ondas y cuando hay una discontinuidad (como una grieta) en el camino de la onda, parte de la energía se refleja en la imperfección de la superficie. La señal reflejada se transforma en una señal eléctrica por el transductor y se visualiza en la pantalla. A partir de esta señal se obtiene información sobre la ubicación y tamaño de la grieta que genera esa reflexión. Por tanto, la técnica C-Scan proporciona una imagen que refleja la ubicación y tamaño de los defectos que generan la dispersión del sonido dentro de la muestra objeto de estudio. Entre las múltiples ventajas que presenta la inspección por ultrasonidos C-Scan hay que destacar la mínima preparación de la muestra y la rapidez del ensayo.⁴⁰

En este estudio se empleó el sistema de inspección no destructiva por ultrasonidos C-Scan Triton 1500 de Tecnitest, disponible en IMDEA Materiales (Getafe, Madrid). Este equipo consta de una cuba de inmersión de 1500×800 mm y diferentes cabezales piezoeléctricos para la inspección de materiales compuestos de carbono de acuerdo con las especificaciones de Airbus (Airbus AITM 6-0013). El test de ultrasonidos C-Scan se empleó en la evaluación de la consolidación de los sistemas jerárquicos de PEEK, en los que se alternan capas de nanocompuesto con grafeno y tejido de fibra de carbono.

3.3. Bibliografía

- (1) Global graphene group (<https://www.theglobalgraphenegroup.com/powders>)
- (2) Avanzare (<http://www.avanzarematerials.com/>)
- (3) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Gómez, M. A.; Marco, C.; Ellis, G.; Martínez, M. T.; Ansón, A.; González-Domínguez, J. M.; Martínez-Rubi, Y.; Simard, B. Development and Characterization of PEEK/Carbon Nanotube Composites. *Carbon* **2009**, *47*, 3079.
- (4) Skoog, H. & C. *Principles of Instrumental Analysis (6ed)* - Skoog, Holler & Crouch; 2007; Vol. 53.
- (5) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; 1990.
- (6) Ellis, G. J. Espectroscopia Molecular. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Volumen 1; Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros; Madrid, 2004; pp. 501–520.
- (7) Amer, M. S.; O'Brien, P.; Craighead, H.; Kroto, H. *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*; Nanoscience & Nanotechnology Series; The Royal Society of Chemistry, 2010.
- (8) Shen, Y.; Jing, T.; Ren, W.; Zhang, J.; Jiang, Z.-G.; Yu, Z.-Z.; Dasari, A. Chemical and Thermal Reduction of Graphene Oxide and Its Electrically Conductive Polylactic Acid Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1430.
- (9) King, A. A. K.; Davies, B. R.; Noorbehesht, N.; Newman, P.; Church, T. L.; Harris, A. T.; Razal, J. M.; Minett, A. I. A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene Oxide and Its Derivatives. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19491.
- (10) Perez, G. Espectrometría. (www.espectrometria.com).
- (11) Goberna, C.; Faraldos, M. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Madrid 2003.
- (12) Williams, D. B.; Carter, C. B. Diffraction in TEM. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Ed. Springer, 2009, pp. 197–208.
- (13) Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R. Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy. *Macromolecules* **1983**, *16*, 589.
- (14) Michler, G. H.; Lebek, W. Electron Microscopy of Polymers. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*; 2016; pp. 37–53.
- (15) Haugstad, G. *Atomic Force Microscopy*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012.

- (16) Microscopia de fuerza atómica y efecto túnel.
(<http://www.upv.es/entidades/SME/info/753337normalc.html>.)
- (17) Pérez-Tabernero, E. Técnicas de Rayos X y Radiación Sincrotrón. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Volumen 1; Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros; Madrid, 2004; pp. 475–486.
- (18) Characterization of Polymers in the Solid State II: Synchrotron Radiation, X-Ray Scattering and Electron Microscopy; Kausch, H. H., Zachmann, H. G., Eds.; *Advances in Polymer Science*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1985; Vol. 67.
- (19) Benavente, Rosario; Cerrada, M. L. Análisis Térmico. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Volumen 1; Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros Madrid, 2004; pp. 487–499.
- (20) Gómez M. Ángeles; Marco, C. Estado Solido IV-Fusión. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Volumen 1; Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros Madrid, 2004; pp. 191–204.
- (21) Ziabicki, A.; Alfonso, G. C. Memory Effects in Isothermal Crystallization. I. Theory. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 1027.
- (22) Alfonso, G. C.; Ziabicki, A. Memory Effects in Isothermal Crystallization II. Isotactic Polypropylene. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 317.
- (23) Li, J. X.; Cheung, W. L.; Jia, D. A Study on the Heat of Fusion of β -Polypropylene. *Polymer* **1999**, *40*, 1219.
- (24) Blundell, D. J.; Osborn, B. N. The Morphology of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone). *Polymer* **1983**, *24*, 953.
- (25) Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas: Análisis Elemental
(<http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/analisis-elemental>)
- (26) Smits, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell Syst. Tech. J.* **1958**, *37*, 711.
- (27) Benavente, R.; Pereña, José Manuel; Cerrada, M. L. Estado Sólido. V: Comportamiento Mecánico. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Volumen 1; Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros; Madrid, 2004; pp. 205–220.
- (28) García-Martínez, J.M.; Areso, S.; Taranco, J; Collar, E. P. Ensayos de Termoplásticos Y Termoestables. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Volumen 2; Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid, 2004; pp. 441–462.
- (29) Pereña, J. M.; Benavente, R.; Cerrada, M. L. Estado Sólido. VII: Comportamiento Mecanodinámico. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Volumen 1; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Ed.; Madrid, 2004; pp. 233–249.
- (30) Gong, L.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. Interfacial Stress Transfer in a Graphene Monolayer Nanocomposite. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2694.
- (31) Young, R. J.; Gong, L.; Kinloch, I. A.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. Strain Mapping in a Graphene Monolayer Nanocomposite. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3079.
- (32) R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. The Mechanics of Graphene Nanocomposites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1459.

- (33) Yu, T.; Ni, Z.; Du, C.; You, Y.; Wang, Y.; Shen, Z. Raman Mapping Investigation of Graphene on Transparent Flexible Substrate: The Strain Effect. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12602.
- (34) Mohiuddin, T. M. G.; Lombardo, A.; Nair, R. R.; Bonetti, A.; Savini, G.; Jalil, R.; Bonini, N.; Basko, D. M.; Galiotis, C.; Marzari, N.; et al. Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Grüneisen Parameters and Sample Orientation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 205433.
- (35) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385.
- (36) Young, R. J.; Liu, M.; Kinloch, I. A.; Li, S.; Zhao, X.; Vallés, C.; Papageorgiou, D. G. The Mechanics of Reinforcement of Polymers by Graphene Nanoplatelets. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *154*, 110.
- (37) Huang, M.; Yan, H.; Heinz, T. F.; Hone, J. Probing Strain-Induced Electronic Structure Change in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4074.
- (38) Offringa, A. R. Thermoplastic Composites in Aerospace-Proven through Cost-Effective Processing. *41th International conference on automated composites (ICAC)*; Nottingham, UK, 1995; pp 161–169.
- (39) Marsh, G. Next Step for Automotive Materials. *Mater. Today* **2003**, *6*, 36.
- (40) Merino Sierra, J. A. *Aplicación de La Técnica de Ultrasonidos C-Scan Con Acoplamiento de Arie Para La Inspección de Estructuras Sándwich de Material Compuestos*, Universidad Carlos III de Madrid. Escuela Politécnica Superior., 2009

4. Nanocompuestos grafeno/elastómero termoplástico (SEBS)

4.1. Introducción

Los elastómeros termoplásticos, TPEs, son materiales poliméricos que combinan las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados y la procesabilidad de los termoplásticos, como moldeo por inyección, extrusión y soplado, entre otros.¹ Además, los TPEs tienen el potencial de ser reciclables, a diferencia de los elastómeros termoestables.² Un material puede ser clasificado como TPE si cumple las siguientes características: i) es capaz de experimentar altas deformaciones, recuperando sus dimensiones originales una vez cesa el esfuerzo, ii) es procesable como una masa fundida a elevada temperatura y iii) no presenta plasto-deformación significativa.³ El comportamiento de los TPEs se atribuye a su estructura de fases, que contiene segmentos blandos elásticos de elevada extensibilidad, con baja temperatura de transición vítrea (T_g), y segmentos duros con elevada T_g . Los segmentos duros se pueden asociar con entrecruzamientos físicos, similares a los obtenidos en los elastómeros termoestables tras el proceso de curado o vulcanización, pero que a diferencia de estos últimos, desaparecen cuando el material se calienta por encima de cierta temperatura y reaparecen inmediatamente por enfriamiento.¹

Existe una amplia gama de elastómeros termoplásticos, entre los que destacan los TPE estirénicos, que son copolímeros de bloque formados por segmentos terminales de poliestireno (PS) unidos por cadenas flexibles.¹ En este trabajo hemos seleccionado como matriz el TPE estirénico poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) (SEBS), que posee una microestructura de dos fases debida a la inmiscibilidad entre los bloques de PS y los segmentos de poli(etileno-co-butileno) (PEB) que los unen, Figura 4.1. Esta inmiscibilidad genera la existencia de dos transiciones vítreas, a -50 y 80 °C, atribuidas al PEB y PS, respectivamente.^{1,4}

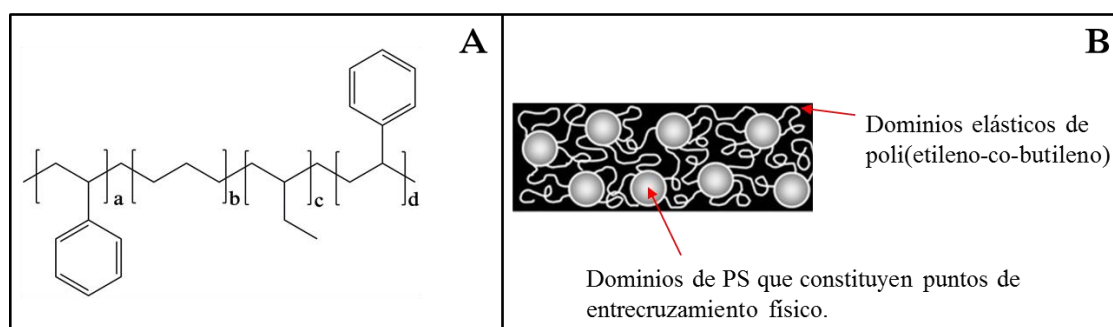


Figura 4.1. Estructura del SEBS (A) y representación de los dominios rígidos y elásticos que lo componen (B).

El SEBS se caracteriza por ser un material flexible, fácilmente procesable, que presenta una elevada estabilidad termo-oxidativa y debido al carácter saturado de sus enlaces tiene una excelente resistencia a la intemperie.⁵⁻⁷ Estas propiedades hacen del SEBS un material útil en multitud de aplicaciones en automoción, artículos deportivos y aplicaciones médicas, entre otras. Actualmente el SEBS está adquiriendo especial importancia en la industria del plástico debido a que es un candidato ideal en la sustitución del poli(cloruro de vinilo) (PVC), siendo ésta la principal fuerza impulsora para el mercado global del SEBS a corto plazo.^{5,8} Uno de los mercados principales del PVC es la industria de la automoción, ya que junto con el poliuretano y el polipropileno constituyen el 66% del material polimérico empleado en el total del vehículo.⁹ Particularmente, en el sector de la automoción sería de gran utilidad dotar a los materiales SEBS de propiedades de conducción eléctrica, desarrollando dispositivos de apantallamiento electromagnético ligeros, fácilmente procesables y moldeables.¹⁰ Estos dispositivos son cruciales en la protección de los dispositivos electrónicos cada vez más abundantes en los vehículos modernos, garantizando su correcto funcionamiento.

Otra ventaja de dotar al SEBS de conductividad eléctrica es la posibilidad de desarrollar materiales con aplicaciones avanzadas, como dispositivos electrónicos flexibles^{11,12} y sensores miniaturizados de temperatura (termistores)¹³ o de esfuerzo-deformación.¹⁴⁻¹⁸ Estos últimos son de especial utilidad en la detección y prevención de fallos mecánicos en materiales estructurales de automóviles y aviones. El desarrollo de sensores de esfuerzo-deformación requiere de materiales piezo-resistivos, que son materiales conductores o semiconductores que experimentan variaciones en la resistencia eléctrica cuando son sometidos a un estrés mecánico (tracción o compresión) que los deforma.^{15,17,18} La integración de los sensores de deformación en materiales estructurales permite monitorizar de forma continuada el esfuerzo y la deformación soportada por el material, pudiendo alertar al usuario en caso de posible fallo mecánico.

El **objetivo general** del trabajo que se describe en este capítulo es el **desarrollo de nanocompuestos elastoméricos conductores basados en SEBS con aplicación tanto en el sector de la automoción como en el diseño de sensores piezo-resistivos integrados**. Para ello, se ha seleccionado el grafeno como carga conductora, debido a sus excelentes propiedades eléctricas combinado con sus superiores propiedades mecánicas y gran estabilidad térmica.

A pesar del elevado potencial de la matriz SEBS y del grafeno o sus derivados, actualmente son pocos los estudios publicados en la literatura donde se haya conseguido dotar a la matriz SEBS de conductividad eléctrica.¹⁹⁻²³ Hasta ahora, el mayor valor de conductividad eléctrica publicado en la literatura es de $6,8 \times 10^{-6}$ S/cm y requiere de la incorporación de un 7,5% en peso de óxido de

grafeno reducido térmicamente (TrGO).²² No obstante, la adición de cantidades elevadas de refuerzos rígidos, como grafeno, nanotubos de carbono, negro de carbono, etc., a la matriz SEBS produce una pérdida total o parcial de sus propiedades elastoméricas.^{11,19,22,23} El objetivo de este trabajo ha sido preparar nanocompuestos conductores de SEBS con la incorporación de bajas cantidades de grafeno, preservando las propiedades elastoméricas del material de partida. Para ello, se ha llevado a cabo la modificación química covalente del grafeno con cadenas poliméricas y posteriormente se ha empleado como carga. Esta estrategia ha demostrado ser de especial utilidad para favorecer la dispersión del grafeno y su interacción con matrices poliméricas de naturaleza variada, lo que se traduce en mejoras en las propiedades de los nanocompuestos a bajos contenido de grafeno, tal y como se mencionó en el capítulo 1. Dada la estructura característica del SEBS, con separación de fases, se han diseñado dos rutas de modificación covalente del grafeno dirigidas a su incorporación selectiva en cada uno de los dominios de la matriz.

El trabajo se ha desarrollado según **tres objetivos específicos**:

- Modificación covalente de grafeno con cadenas poliméricas de polietileno (PE) o PS, utilizando reacciones de química click. En el primer caso se pretende favorecer la interacción con el dominio elástico de PEB, mientras que el segundo va dirigido a los dominios rígidos de PS.
- Preparación de nanocompuestos de SEBS empleando ambos tipos de grafeno modificado. Se pretende investigar la influencia del tipo de modificación química sobre los cambios estructurales y morfológicos desarrollados en la matriz SEBS con la incorporación del grafeno.
- Evaluación de las propiedades macroscópicas de los nanocompuestos preparados con ambos tipos de grafeno modificado. Se busca relacionar la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas, eléctricas y electromecánicas de los nanocompuestos con la naturaleza de la modificación química del grafeno.

4.2. Estrategias de modificación covalente del grafeno con cadenas cortas de polietileno y poliestireno

Hasta el momento, en los trabajos publicados en la literatura donde se combina SEBS con grafeno o sus derivados, únicamente se han alcanzado mejoras significativas en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.¹⁹⁻²³ En la mayoría de estos trabajos, el grafeno se incorpora directamente a la matriz de SEBS por mezclado en disolución o mezclado en el fundido,²⁰⁻²² sin llegar a obtener materiales con valores de conductividad eléctrica adecuados. Esto se debe principalmente a la pobre dispersión del grafeno en la matriz de SEBS, dando lugar a la formación de aglomerados.

Con el objetivo de mejorar la dispersión del grafeno y la interacción grafeno/SEBS, hay estudios donde se propone la incorporación del grafeno a la matriz SEBS a través de enlaces covalentes.^{23,24} Estas estrategias presentan el inconveniente de que se requieren grupos funcionales reactivos tanto en el polímero como en la superficie del grafeno e implican etapas adicionales de modificación química de ambos. Por ejemplo, en el trabajo publicado por Xu et al.²⁴ se llevó a cabo la unión covalente entre el grafeno y el SEBS a través de una molécula de bismaleimida (BMI). Para ello, se incorporaron grupos furanos a la estructura del SEBS y del grafeno y, posteriormente, se hicieron reaccionar con los grupos maleimida de la BMI a través de una reacción del tipo Diels-Alder. En otro trabajo publicado por Shi et al.,²³ se incorporó rGO a la matriz SEBS con grupos anhídrido maléico (SEBS-g-MA), a través de una reacción de esterificación. Esta última estrategia proporciona nanocompuestos con conductividad de $\sim 10^{-11}$ S/cm con la incorporación de un 4% en peso de rGO. Ambas estrategias proporcionan mejoras en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos pero no proporcionan nanocompuestos con conducción eléctrica suficiente para distintas aplicaciones.

En este trabajo el grafeno se ha modificado con cadenas cortas de PE o PS, obteniendo los denominados G-PE y G-PS, respectivamente. A priori, se espera una interacción preferencial del G-PE por el dominio PEB y del G-PS por el PS, tal y como queda esquematizado en la Figura 4.2. En ambos casos la modificación del grafeno se realizó por química click basada en acoplamiento tiol-eno, descrita en el capítulo 1. Estudios previos realizados por el grupo de investigación destacan la utilidad de esta estrategia en otras matrices termoplásticas,²⁵ donde se funcionalizó la superficie del grafeno con cadenas cortas de PE a través de tres rutas diferentes de química click: i) reacción entre azidas y alquinos catalizada por catalizadores de cobre, ii) acoplamiento tiol-ino y iii) acoplamiento tiol-eno. Posteriormente, los tres tipos de grafeno funcionalizados con PE se emplearon como

nanocargas en la matriz PE de alta densidad y los resultados demostraron que la ruta tiol-eno era la más efectiva en la obtención de nanocompuestos con conducción eléctrica y térmica. En el presente estudio se utiliza el mismo protocolo para PE y se extiende a la modificación del grafeno con cadenas de PS.

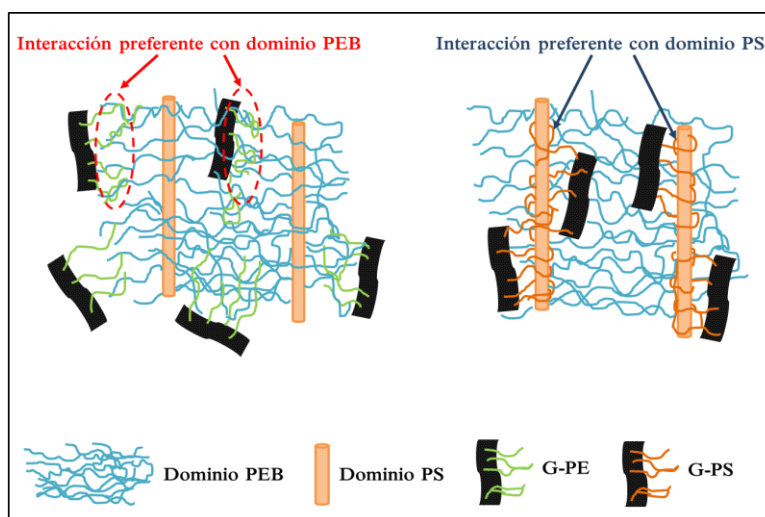


Figura 4.2. Esquema de las interacciones supramoleculares establecidas por G-PE y G-PS con los distintos dominios de SEBS.

Las reacciones de química click del tipo tiol-eno requieren del empleo de polímeros con un grupo tiol en su estructura. En este estudio emplearemos PE-SH y PS-SH, cuya preparación se describe en los apartados 4.2.2.1 y 4.2.2.2, respectivamente. En la Figura 4.3 se muestra un esquema del proceso de incorporación de las cadenas poliméricas a la superficie del grafeno a través de la reacción de química click seleccionada.

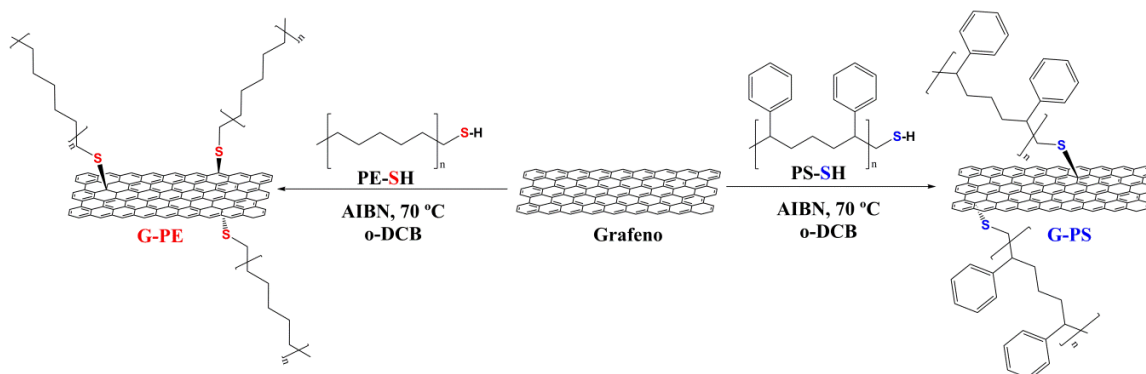


Figura 4.3. Procedimientos sintéticos empleados para modificar el grafeno con cadenas de PE y PS.

4.2.1. Materiales

El grafeno empleado es el proporcionado por Angstrom Materials (N002-PDR). Sus características se describen en el capítulo 3. Como precursor polimérico del PE-SH se ha empleado el PE monoalcohol (PE-OH) suministrado por Aldrich, con el grupo hidroxilo ubicado en posición terminal de la cadena. El PE-OH tiene peso molecular en número, M_n , de $460\text{g}\times\text{mol}^{-1}$ y una densidad de $0,985\text{ g}\times\text{cm}^{-3}$. La reacción de conversión del PE-OH a PE-SH requiere del empleo de tetrabromuro de carbono (CBr_4), trifenilfosfina (PPh_3) e hidrogenosulfuro de sodio (NaSH), suministradas por Aldrich. La polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT) del estireno requiere del monómero, del iniciador de la reacción de polimerización 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) y del agente de transferencia de cadena 2-ciano-2-propilbenzoditionato, todos ellos suministrados por Aldrich. Antes de llevar a cabo la reacción de polimerización es necesario purificar el estireno empleando óxido de aluminio activado, también suministrado por Aldrich. La reacción de hidrólisis del PS sintetizado mediante polimerización RAFT requiere de hidróxido potásico (KOH, Panreac) y de ácido clorhídrico al 37% en peso (Aldrich). Por último, la caracterización del producto PS-SH requiere del empleo de ácido 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoico) (Aldrich).

Los disolventes empleados son tolueno, metanol, etanol, tetrahidrofurano (THF), N,N-dimetilformamida (DMF) y orto-diclorobenceno (o-DCB) (Aldrich), todos utilizados directamente con la excepción del THF, previamente purificado mediante destilación fraccionada en atmósfera de nitrógeno.

4.2.2. Procedimiento experimental

4.2.2.1. Reacción de conversión del PE-OH en PE-SH

La modificación covalente del PE con grupos tiol terminales (PE-SH) proporciona al polímero la funcionalidad apropiada para su posterior reacción con el grafeno mediante acoplamiento tiol-eno.

El PE-SH se preparó a partir del polietileno monoalcohol (PE-OH). La ruta sintética se muestra en la Figura 4.4, que implica una etapa intermedia de bromación.



Figura 4.4. Síntesis del PE funcionalizado con grupos tiol, PE-SH.

El procedimiento experimental consiste en disolver el PE-OH (3,0 g, 6,5 mmol) y CBr_4 (2,9 g, 8,7 mmol) en Tolueno (120 mL) a 70 °C. Tras enfriar a temperatura ambiente, se añadió gota a gota una disolución de PPh_3 (2,5 g, 9,5 mmol) en tolueno (10 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 min y después a 70 °C durante 12h, apareciendo un precipitado blanco asociado a la formación del óxido de trifenilfosfina. Luego se filtró el precipitado blanco y la disolución resultante se precipitó en acetona, obteniéndose 2,3 g (67%) del producto PE-Br. A continuación, el bromo del PE-Br puede convertirse en un grupo tiol mediante ataque nucleófilo con hidrogenosulfuro de sodio (NaHS). Para ello, se preparó una disolución de PE-Br (2,66g, 5,09 mmol) en tolueno (80 mL) a 100 °C a la que se añadió una disolución de NaSH (2,80 mg, 0,05 mol) en DMF (10 mL). Tras 90 minutos de reacción, la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El producto se lavó con metanol y agua y se secó a vacío, obteniéndose 2,12 g (80%) de PE-SH.

El éxito en la reacción de conversión del PE-OH a PE-SH se comprobó mediante FTIR y ^1H -RMN y los resultados se describen a continuación. Los espectros ^1H -RMN del PE-OH y PE-SH muestran las señales características del PE de partida, es decir, la señal triplete a 0,91 ppm atribuida al grupo metilo (CH_3) terminal o las señales atribuidas a los metilenos de la unidad repetitiva a 1,35 ppm. La conversión del grupo hidroxilo al tiol se pone de manifiesto por el desplazamiento observado en las señales de los protones metilénicos contiguos al heteroátomo, desplazándose de 3,25 ppm en el caso del PE-OH a 2,60 ppm en el caso del PE-SH.

Por otro lado, los espectros FTIR también muestran la conversión del PE-OH en PE-SH. La Figura 4.5 compara los espectros obtenidos para el precursor polimérico, PE-OH, y para el PE-SH. Ambos espectros muestran las señales típicas características de las vibraciones de los grupos metileno que constituyen las cadenas de PE: tensiones y flexiones simétricas y asimétricas C-H a 2922, 1472, 2849 y 720 cm^{-1} , respectivamente. Además, para el PE-OH se observa una banda ancha e intensa situada entre 3600-3150 cm^{-1} , relacionada con la vibración de tensión del grupo hidroxilo (-OH) y la banda a 1055 cm^{-1} , atribuida a la vibración C-OH. Ambas bandas desaparecen por completo en el caso del PE-SH. Sin embargo, las bandas relacionadas con los grupos tiol o el enlace C-S, poco activas en el infrarrojo, no se observan debido a las bajas concentraciones de estos grupos.

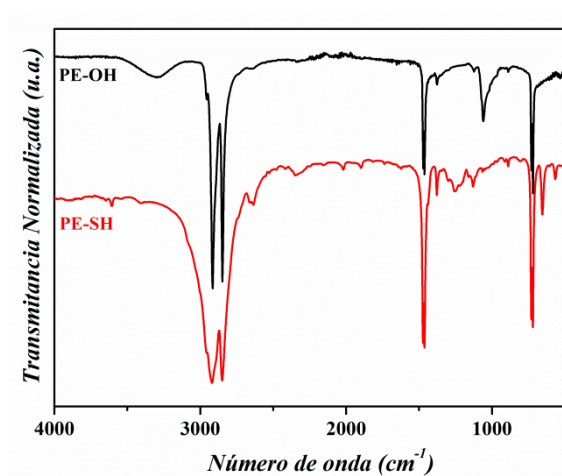


Figura 4.5. Espectro FTIR para el PE monoalcohol de partida y el PE-SH obtenido tras llevar a cabo la reacción de conversión del grupo hidroxilo en tiol.

4.2.2.2. Síntesis del PS-SH

4.2.2.2.1. Polimerización RAFT de estireno

El monómero de estireno se purificó en columna cromatográfica con óxido de aluminio activado, con el fin de eliminar los inhibidores presentes. La polimerización RAFT tuvo lugar en un tubo de reacción en el que se mezclaron 8 g de estireno con 50 mg del iniciador AIBN (0,30 mmol) y 55 mg de 2-ciano-2-propilbenzoditionato (0,25 mmol) como agente de transferencia de cadena. La mezcla se purgó con una corriente de nitrógeno durante 30 min y la polimerización se realizó a 60 °C durante 6 horas. Transcurrido este tiempo, se finalizó la polimerización disminuyendo bruscamente la temperatura mediante inmersión del tubo de reacción en una mezcla frigorífica agua-hielo. La masa de reacción se precipitó sobre 400 mL de etanol con agitación vigorosa. El precipitado se filtró y se lavó exhaustivamente con etanol. Finalmente, el producto obtenido se secó a vacío a 50 °C hasta peso constante. La reacción de polimerización presenta un grado de conversión del 12,8%. El producto de reacción se denominó PS-RAFT y presenta una coloración rosa debido a la presencia de dobles enlaces conjugados en el grupo terminal ditiobenzoato, Figura 4.6.²⁶ El PS-RAFT se caracterizó por cromatografía de exclusión por tamaños (GPC) y presenta las siguientes características: peso molecular promedio, M_w , de 5.469 g \times mol⁻¹, peso molecular en número, M_n , de 4.680 g \times mol⁻¹ y un índice de polidispersidad (PI) de 1,17.

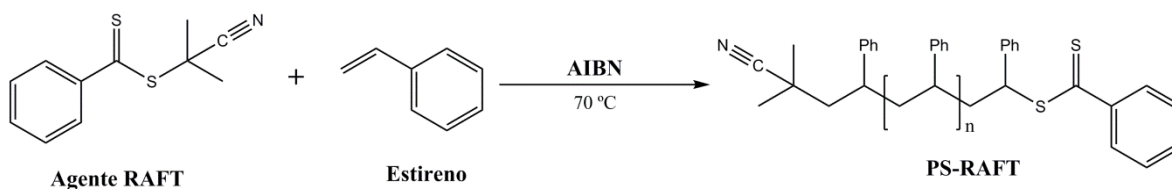


Figura 4.6. Esquema de reacción en la polimerización RAFT del estireno para formar el PS.^{27,28}

4.2.2.2. Reacción de hidrólisis del PS-RAFT

Con el fin de obtener el PS funcionalizado con grupos tiol en el extremo de la cadena, se llevó a cabo la reacción de hidrólisis del enlace sencillo S-C del grupo funcional terminal ditiobenzoato del PS-RAFT, Figura 4.7. Para ello, se disolvieron 1,23 g de PS-RAFT (0,23 mmol) en 47 mL de tetrahidrofurano (THF) y se añadieron 12,5 mL de una disolución de KOH 1N empleando metanol como disolvente. La disolución resultante se mantuvo a 60 °C durante 72 horas empleando un sistema de reflujo. Posteriormente, se precipitó el producto de reacción en agua destilada adicionando HCl para neutralizar. Se filtró el precipitado, se lavó con abundante agua y etanol y se secó a vacío a 50 °C hasta alcanzar peso constante. El producto obtenido se denominó PS-SH y presentaba una coloración blanca. El cambio en la coloración entre el PS-RAFT y el PS-SH es un indicativo del éxito en la reacción de hidrólisis del PS-RAFT, Figura 4.8. Como mencionamos en el apartado anterior, la coloración rosácea del PS-RAFT se debe a la presencia de enlaces conjugados en el grupo terminal ditiobenzoato. No obstante, tras la escisión del enlace sencillo S-C del PS-RAFT para dar lugar al PS-SH, el grupo tiobenzoato se elimina de la cadena polimérica y el producto de hidrólisis adquiere una coloración blanca.

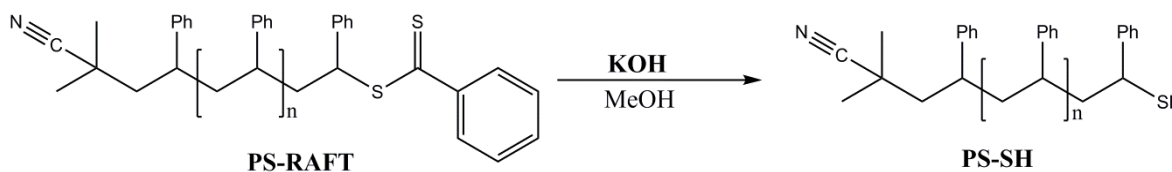


Figura 4.7. Reacción de hidrólisis del enlace S-C del grupo funcional terminal ditiobenzoato presente en el PS-RAFT, dando lugar al PS-SH.

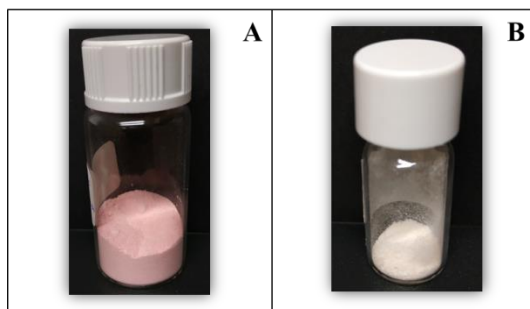


Figura 4.8. Fotografías que demuestran el cambio en la coloración del PS-RAFT tras el proceso de hidrólisis. PS-RAFT (A) y PS-SH (B).

Para verificar la conversión del PS-RAFT al PS-SH se utilizó ^1H -RMN. No obstante, la asignación de la señal asociada al protón del grupo tiol está impedida por su solapamiento con las señales propias de los restos de THF que acompañan al PS-SH. El THF se empleó como disolvente en la reacción de hidrólisis y pese al exhaustivo secado al que se ha sometido a la muestra hidrolizada, aún quedan trazas remanentes que impiden su determinación estructural. Como alternativa, se recurrió al ensayo de Ellman. Se trata de un ensayo cualitativo capaz de proporcionar información acerca de la existencia de grupos tiol en el medio de reacción.²⁹⁻³² El ensayo requiere del empleo del ácido 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoico), también conocido como reactivo de Ellman, capaz de reaccionar con los grupos tiol, como se muestra en la Figura 4.9, dando lugar a la formación del 2-nitro-5-tiobenzoato con coloración amarilla.

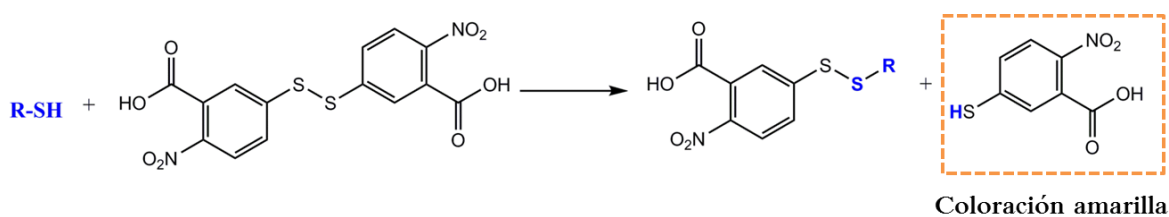


Figura 4.9. Esquema de reacción entre los grupos tiol y el reactivo de Ellman para dar lugar a la formación del 2-nitro-5-tiobenzoato con coloración amarilla.

Este ensayo se llevó a cabo tanto para el PS-RAFT como para el PS-SH. En primer lugar, se preparó una disolución para cada uno de los polímeros empleando DMF como disolvente y, a continuación, se añadió el reactivo de Ellman. Las disoluciones se fotografiaron antes y después de añadir el reactivo de Ellman y los resultados se muestran en la Figura 4.10.

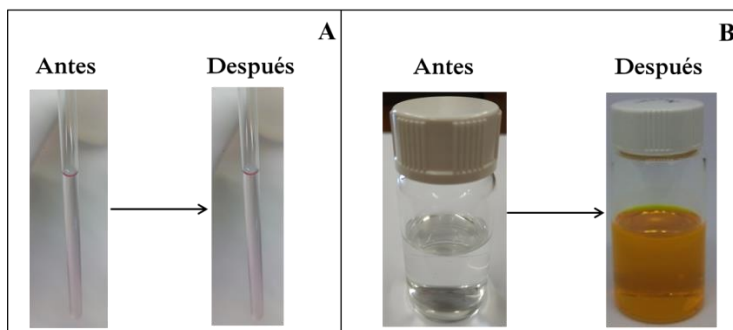


Figura 4.10. Fotografías tomadas para las disoluciones de PS-RAFT (A) y PS-SH (B) antes y después de añadir el reactivo de Ellman.

Como era de esperar, la adición del reactivo de Ellman a la disolución del PS-RAFT no produce cambios en su coloración, ya que no hay grupos tiol en el medio de reacción. En contraposición, en la disolución PS-SH se observa un cambio notable en la coloración de la disolución, pasando de incolora a amarilla. Estos resultados sugieren el éxito de la reacción de hidrólisis del PS-RAFT generando PS-SH.

4.2.2.3. *Reacción de modificación del grafeno*

El grafeno fue funcionalizado mediante una reacción click de tipo tiol-eno previamente publicada en la literatura por el grupo de investigación.²⁵ En esta reacción el grafeno actúa como alqueno hiper-conjugado, capaz de reaccionar, bajo las condiciones adecuadas, con el grupo tiol terminal del PE-SH o PS-SH.

Para la modificación de grafeno con cadenas cortas de PE, se disolvieron 0,5 g de PE-SH en 50 mL de o-DCB anhidro en atmósfera inerte de nitrógeno. A continuación, se añadieron 1,72 g del iniciador térmico, AIBN (0,01 mol) y 0,5 g de grafeno previamente dispersados en 60 mL de o-DCB mediante ultrasonidos. Para la modificación con PS, se disolvieron 0,9 g de PS-SH en 20 mL de o-DCB en atmósfera inerte. A continuación, se añadieron 2,11 g de AIBN (0,013 mol) y 0,6 g de grafeno previamente disperso en 70 mL de o-DCB mediante ultrasonidos. Posteriormente, ambas muestras se mantuvieron con agitación y calentamiento a 70 °C durante 12h. Ambos productos de reacción se filtraron, se lavaron exhaustivamente con etanol y se secaron a vacío a 50 °C hasta alcanzar peso constante. Los grafenos modificados se han denominado como G-PE y G-PS, en función de la naturaleza de las cadenas poliméricas ancladas a la superficie del grafeno. La composición real grafeno/polímero en los dos casos se determinó mediante análisis termogravimétrico y los resultados se incluyen en el siguiente apartado.

4.2.3. Caracterización

Los productos G-PE y G-PS, se caracterizaron mediante FTIR y TGA. Además, se han medido sus conductividades eléctricas para evaluar el efecto que la modificación química tiene sobre la estructura sp^2 del grafeno.

La Figura 4.11 incluye los espectros FTIR del grafeno de partida (AngsG), los polímeros empleados en la reacción de modificación del grafeno, PE-SH y PS-SH, y ambos productos de reacción. Los espectros del G-PE y del G-PS permiten verificar la presencia de PE o PS junto con el grafeno.

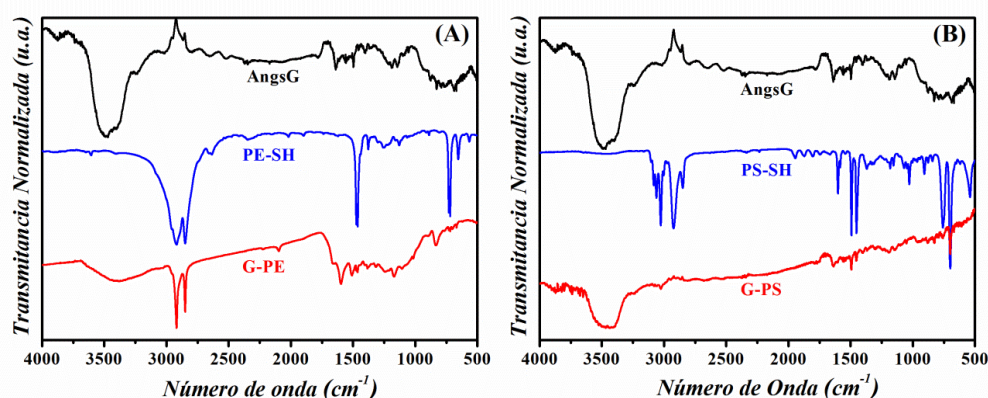


Figura 4.11. Espectros infrarrojos de (A); AngsG, PE-SH y G-PE, y (B): AngsG, PS-SH y G-PS.

El grafeno de partida presenta las señales características de un óxido de grafeno altamente reducido, donde se observan las bandas características de los grupos hidróxilo ($\sim 3455\text{ cm}^{-1}$), carbonilo ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$) y epoxi ($\sim 1150\text{ cm}^{-1}$) que han resistido al proceso de reducción.³³ En el caso del espectro obtenido para el G-PE, se observan las bandas características del grafeno de partida combinadas con las bandas de vibración características de tensión simétrica y asimétrica de los grupos metilo de las cadenas de PE, a 2922 y 2849 cm^{-1} ,³⁴ respectivamente. Por otro lado, para el G-PS únicamente se pudieron detectar las bandas más intensas del PS, asociadas las vibraciones características del anillo aromático (tensión de los enlaces dobles C-C a 1482 y 1452 cm^{-1} y flexión de los enlaces C-H a 755 y 702 cm^{-1}).³⁴

Los resultados del análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno, Figura 4.12, permiten determinar el porcentaje en peso del polímero presente en cada uno de los grafeno modificados. La Figura 4.12 demuestra que el AngsG es estable en todo el intervalo de temperatura estudiado, mientras que el PE-SH y el PS-SH descomponen por completo una vez superado los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Considerando que el residuo obtenido a 700 °C corresponde completamente al contenido en grafeno en cada una de las muestras, se puede calcular un contenido de grafeno del 82% para el G-PE y del 50% para el G-PS. Por tanto, la composición grafeno/polímero es 82/18 y 50/50 para el G-PE y G-PS, respectivamente. Además, los resultados de TGA permiten determinar el grado de funcionalización para cada grafeno modificado. Para ello, es necesario emplear las composiciones grafeno/polímero estimadas anteriormente y asumir que los pesos moleculares de los polímeros anclados a la superficie del grafeno son iguales a los del polímero de partida, es decir $460 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ para el PE y $5.469 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ para el PS. A modo de ejemplo, se incluyen los cálculos para estimar el grado de funcionalización en el G-PE: en 100 g de G-PE disponemos de 82 g de grafeno (6,8 mol) y 18 g de PE (0,039 mol), lo que indica que se ha incorporado 1 cadena polimérica por cada 174 átomos de carbono. En el caso del G-PS el grado de funcionalización estimado es mucho menor, siendo de una cadena polimérica por cada 457 átomos de carbono.

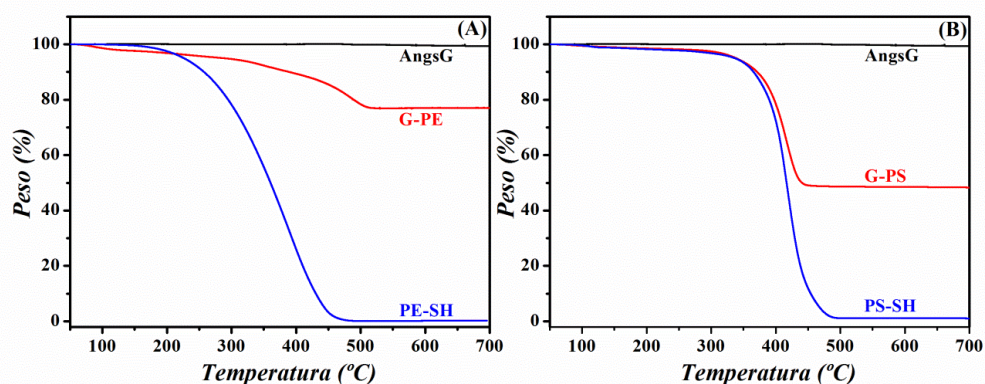


Figura 4.12. Curvas integrales de estabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno para: (A) AngsG, PE-SH y G-PE. (B) AngsG, PS-SH y G-PS.

Por otra parte, se ha medido la conductividad eléctrica de ambos grafenos modificados y se ha comparado con la conductividad intrínseca del grafeno de partida. Ambas modificaciones generan una disminución en su conductividad, pasando de 42,8 S/cm para el grafeno de partida a 12,6 y 30,5 S/cm para el G-PE y G-PS, respectivamente. Esta disminución en la conductividad se atribuye a la generación de nuevos defectos en la red del grafeno, combinado con la presencia de polímero que recubre la superficie del grafeno e impide los saltos electrónicos entre sus láminas. Como se observa, la conductividad del grafeno disminuye en un 71% para el G-PE y en un 29% para el G-PS, y concuerdan con los grados de funcionalización determinados a partir de los resultados de TGA. Aunque ambas estrategias de modificación química producen una disminución de la conductividad eléctrica del grafeno, ésta caída no es notable y los valores permanecen en el mismo

orden de magnitud que en el caso del material de partida. Por lo tanto, el G-PE y el G-PS se consideran cargas adecuadas para la obtención de nanocompuestos poliméricos de SEBS con conducción eléctrica.

4.3. Preparación de nanocompuestos

Los nanocompuestos de SEBS con G-PE o G-PS se han preparado mediante mezclado en disolución, empleado o-DCB como disolvente. El SEBS se disolvió en 4 mL de o-DCB. Simultáneamente, se preparó una dispersión con la cantidad necesaria de G-PE o G-PS en 6 mL de o-DCB, requiriendo la aplicación de ultrasonidos durante 15 minutos (potencia máxima de 400 W y frecuencia máxima de 24 kHz), empleando un ciclo constate y una amplitud del 40%. A continuación, se añadió la suspensión a la disolución del polímero, manteniendo la agitación durante 60 min y posterior tratamiento con ultrasonidos durante 10 min. Por último, se vertió la mezcla obtenida sobre una placa Petri y se evaporó el disolvente lentamente, obteniendo una película del nanocompuesto. Para eliminar los posibles restos de disolvente, las películas se secaron exhaustivamente bajo vacío a 50 °C durante 4 días. Para poder establecer comparaciones y evaluar el efecto ejercido por el tipo de modificación en la nanocarga, se ha procurado preparar nanocompuestos, ya sean SEBS/G-PE o SEBS/G-PS, con un contenido equivalente en grafeno. Además, como muestra control se preparó un nanocompuesto con grafeno sin modificar (AngsG) con un 2,1% en peso de carga y procesado en las mismas condiciones.

La nomenclatura asignada a cada nanocompuesto es la siguiente: SEBS/nombre de la nanocarga empleada en su preparación (G-PE, G-PS o G, esta última referida al grafeno sin modificar) seguida del contenido en porcentaje en volumen de grafeno indicado con subíndice. A modo de ejemplo, la muestra denominada SEBS/G-PE_{0,3} es la muestra preparada con G-PE y con contenido en grafeno del 0,3% en volumen. La Tabla 4.1 muestra el contenido real en grafeno, expresado en porcentaje en peso y en volumen, para cada uno de los nanocompuestos. El porcentaje en peso de grafeno se determinó experimentalmente a partir del residuo obtenido a 800 °C mediante TGA en atmósfera de nitrógeno. Este porcentaje permite el cálculo del porcentaje en volumen de grafeno empleando para ello la regla de mezclas y considerando las densidades del SEBS, AngsG, PE y PS (0,94, 2,2, 0,985 y 1,05 g×cm⁻³, respectivamente). Además, en el caso de emplear G-PE o G-PS como nanocarga, también es necesario considerar su composición real grafeno/polímero, incluida en el apartado 4.2.3.

Tabla 4.1. Composición final de los nanocompuestos de SEBS preparados en este trabajo.

Tipo de Nanorefuerto	Nanocompuesto	% peso grafeno	% vol. grafeno
AngsG	SEBS/G _{0,9}	2,1	0,9
G-PE	SEBS/G-PE _{0,3}	0,8	0,3
G-PE	SEBS/G-PE _{0,4}	1	0,4
G-PE	SEBS/G-PE _{0,7}	1,6	0,7
G-PE	SEBS/G-PE _{1,8}	4,2	1,8
G-PE	SEBS/G-PE _{4,1}	9,1	4,1
G-PS	SEBS/G-PS _{0,5}	1,1	0,5
G-PS	SEBS/G-PS _{0,8}	1,8	0,8
G-PS	SEBS/G-PS _{1,5}	3,5	1,5

4.4. Morfología y propiedades de los nanocompuestos

El copolímero de bloque SEBS es un sistema bifásico con fases capaces de auto-ensamblarse espacialmente dando lugar a la formación de nano-estructuras. El tipo de nano-estructuras formadas, ya sean cilindros, esferas, etc., está condicionado por la composición de los bloques y por el procesado al que se ha sometido el material. La distribución espacial de estas nano-estructuras determina la morfología del SEBS e influye sobre su comportamiento final. Por otra parte, la incorporación de nanocargas a copolímeros de bloque con separación de fases, del tipo del SEBS, puede afectar enormemente a su microestructura y, dependiendo de su distribución, a sus propiedades.³⁵⁻³⁹ En estos sistemas la localización de la nanocarga y la afinidad con uno u otro dominio juegan un papel fundamental.

En este apartado se describe la influencia que ejerce la incorporación de grafeno sobre la nano/microestructura del SEBS en los nanocompuestos, considerando tanto el tipo de funcionalización química como la cantidad de grafeno. Para ello, se han empleado las técnicas de AFM, SAXS y TEM y se ha evaluado la dispersión de la nanocarga en la matriz mediante SEM. Se presenta, además, el efecto ejercido por ambas nanocargas, G-PE y G-PS, sobre la estabilidad térmica y propiedades mecánicas, eléctricas y electromecánicas de los nanocompuestos. Las diferencias en el comportamiento macroscópico de los nanocompuestos preparados con G-PE o G-PS se relacionarán con los cambios morfológicos observados.

4.4.1. Morfología

4.4.1.1. AFM

La técnica AFM es de especial utilidad en la evaluación morfológica de copolímeros de bloque como el SEBS, donde coexisten dominios rígidos (PS) con dominios elásticos y flexibles, (PEB). El empleo de esta técnica permite determinar el tipo de microestructura generada por la separación de fases de los bloques en el SEBS y en sus nanocompuestos. Además, permite determinar la influencia ejercida por el tipo de grafeno incorporado, G-PE o G-PS, sobre la distribución espacial de los dominios de la matriz. La Figura 4.13 muestra las imágenes de fase obtenidas para el SEBS y sus nanocompuestos con G-PE. En las imágenes se distinguen claramente las distintas fases presentes en el copolímero de bloque, donde la fase estirénica presenta una coloración más clara que la de tipo etilénico.

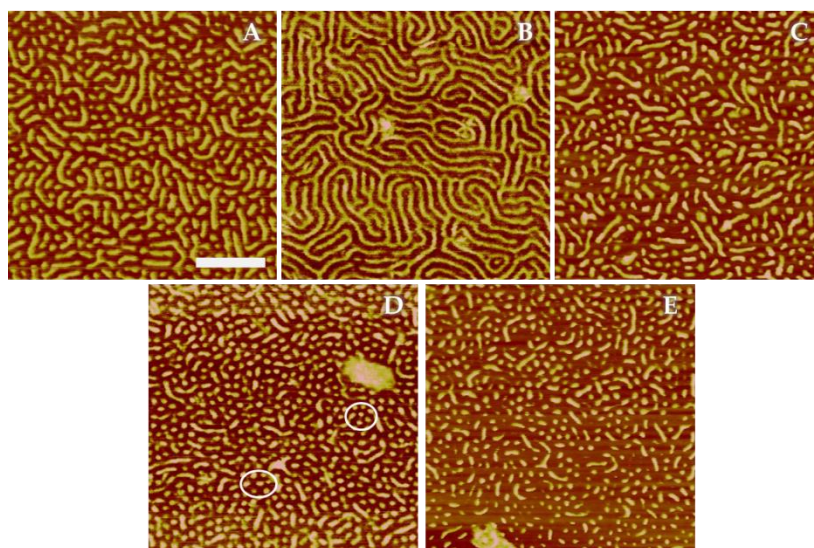


Figura 4.13. Imágenes de fase de AFM de la matriz SEBS (A) y los nanocompuestos: SEBS/G-PE_{0,3} (B), SEBS/G-PE_{0,7} (C), SEBS/G-PE_{1,8} (D) y SEBS/G-PE_{4,1} (E). El área analizada es de 1 μm \times 1 μm . La escala de (A) corresponde a 200 nm y se aplica a todas las imágenes.

Las imágenes muestran que en el SEBS y en sus nanocompuestos con G-PE los bloques de PS se auto-ensamblan dando lugar a la formación de cilindros con un diámetro promedio de ~ 20 nm, que se dispersan a lo largo de la matriz continua de etileno-butileno (E-B). En el caso del SEBS, estos cilindros no muestran una orientación preferencial y se distribuyen tanto en el plano de la imagen como en la dirección perpendicular a este. No obstante, para algunos nanocompuestos,

Figura 4.13.B y D, se distingue una orientación preferencial de los cilindros. Por ejemplo, en el SEBS/G-PE_{0,3} (Figura 4.13.B) se orientan preferencialmente en la dirección paralela al plano de la imagen, mientras que en el nanocompuesto SEBS/G-PE_{1,8} (Figura 4.13.D) se orientan en la dirección perpendicular al plano expuesto. Esta última orientación proporciona información acerca del tipo de empaquetamiento de los cilindros, siendo del tipo hexagonal, tal y como queda indicado con círculos blancos en la Figura 4.13.D. Por otro lado, las imágenes de AFM muestran un empaquetamiento de los cilindros cada vez más distorsionado e impedido conforme aumenta la cantidad de G-PE incorporado a la matriz. Observaciones similares han sido obtenidas a partir de estudios SAXS y TEM y se comentarán más adelante.

Las imágenes de fase obtenidas por AFM para los nanocompuestos preparados con G-PS, incluidos en la Figura 4.14, muestran morfologías muy similares a las descritas anteriormente para el otro tipo de nanocompuestos. Nuevamente, los dominios de PS forman nano-estructuras cilíndricas que se dispersan a lo largo de la fase continua de E-B.

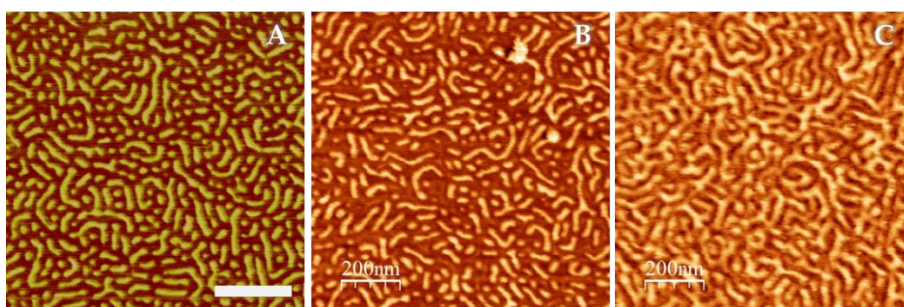


Figura 4.14. Imágenes de fase de AFM para la matriz pura de SEBS (A) y para los nanocompuestos: SEBS/G-PS_{0,5} (B) y SEBS/G-PS_{0,8} (C). El área evaluada es de $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$. La escala de (A) se corresponde a 200 nm y se aplica a todas las imágenes.

4.4.1.2. SAXS

Con el objetivo de analizar en mayor detalle las características morfológicas del SEBS y de sus nanocompuestos, se realizaron experimentos SAXS con radiación sincrotrón en ALBA (Barcelona). La Figura 4.15 muestra los diagramas de difracción SAXS bidimensionales obtenidos para el SEBS y sus nanocompuestos con G-PE y G-PS. En todos los casos se observa una serie de máximos de difracción que corresponden al empaquetamiento espacial de los cilindros de PS en el interior de la matriz continua de E-B. Los resultados indican que la incorporación del grafeno, independientemente del tipo de modificación, da lugar a un cambio en la disposición espacial de los

cilindros de PS, ya que se observan cambios en la posición e intensidad de los máximos de difracción. Además, los nanocompuestos muestran un ensanchamiento progresivo de los picos de difracción conforme aumenta el contenido en grafeno. Esto sugiere una disminución del tamaño/perfección de los dominios donde los cilindros se encuentran perfectamente empaquetados en el espacio con una distribución específica.

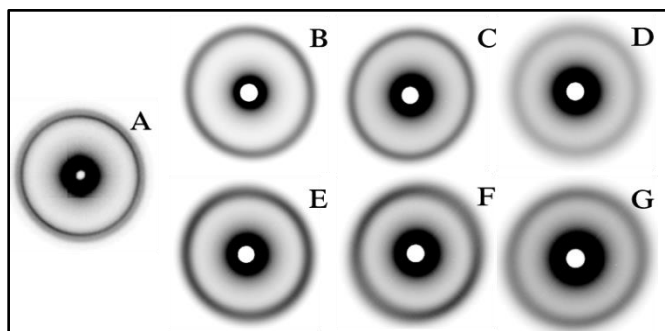


Figura 4.15. Diagramas SAXS 2D correspondientes al SEBS (A), SEBS/G-PE_{0,3} (B), SEBS/G-PE_{0,7} (C), SEBS/G-PE_{1,8} (D), SEBS/G-PS_{0,5} (E), SEBS/G-PS_{0,8} (F), SEBS/G-PS_{1,5} (G).

Para determinar el tipo de empaquetamiento tridimensional de los cilindros en cada una de las muestras, se integró la intensidad sobre una pequeña porción de ángulo azimutal de $\sim 5^\circ$. De este modo, se han obtenido los perfiles de intensidad, I , en función del vector de onda, q , para valores de $q < 0,5 \text{ nm}^{-1}$. La Figura 4.16 muestra los perfiles obtenidos para el SEBS y para los nanocompuestos SEBS/G-PE_{0,3} y SEBS/G-PS_{0,5}.

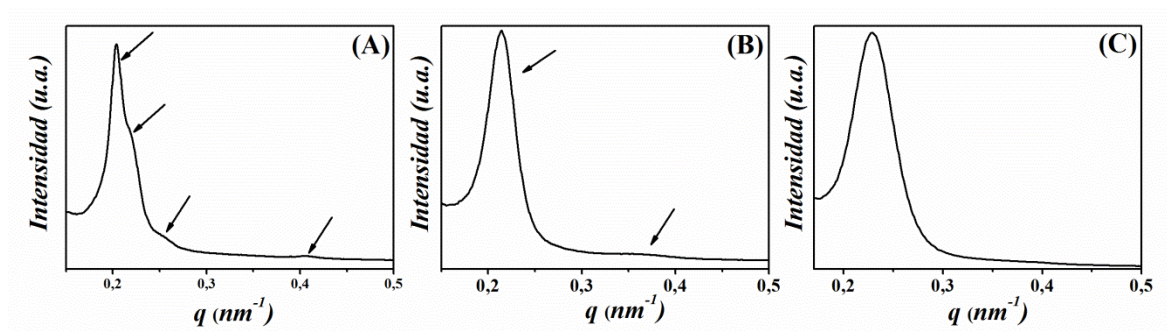


Figura 4.16. Perfiles de Intensidad en función del vector de onda para: SEBS (A), SEBS/G-PE_{0,3} (B) y SEBS/G-PS_{0,5} (C).

El perfil de intensidad del SEBS muestra cuatro máximos de difracción a valores de q de 0,204, 0,220, 0,250 y 0,409 nm⁻¹, indicados mediante flechas en la Figura 4.16.A. Estos máximos de difracción son consistentes con una celdilla unidad del tipo oblicua.⁴⁰ En contraste, el perfil de los nanocompuestos únicamente muestra dos máximos que aparecen en las posiciones: 0,215 y 0,372 nm⁻¹. La relación de las posiciones relativas de estos picos es de $1:(3)^{1/2}$, que indica empaquetamiento hexagonal de los cilindros,^{11,41-45} en concordancia con las observaciones realizadas con AFM. Los resultados sugieren que la incorporación de G-PE o G-PS a la matriz SEBS genera cambios morfológicos, alterando el empaquetamiento de los cilindros de PS que pasan de una celdilla unidad oblicua a otra hexagonal. Hay que mencionar que en los nanocompuestos siempre se obtuvieron diagramas de SAXS asociados a un empaquetamiento hexagonal de los cilindros. Sin embargo, para el SEBS se observaron empaquetamientos del tipo oblicuo y hexagonal, siendo los primeros predominantes sobre los segundos, que únicamente se obtuvieron de forma puntual.

Los resultados discutidos hasta el momento sugieren que la incorporación del grafeno, independientemente del tipo de polímero anclado a su superficie, desordena el empaquetamiento de los cilindros y da lugar a la formación de dominios más pequeños que en el caso de SEBS. No obstante, asumiendo una interacción preferencial del G-PE por la fase de tipo etilénico y del G-PS por la estirénica, cabría esperar diferencias en la morfología en función del grafeno empleado. Por ello, se analizaron los diagramas de difracción SAXS 2D en mayor profundidad, comparando la anchura a media altura (FWHM) del máximo de difracción de mayor intensidad correspondiente al empaquetamiento de tipo hexagonal. Este parámetro es inversamente proporcional al tamaño de los dominios y se ve influenciado por distorsiones en la red tridimensional. En este caso, para poder comparar los nanocompuestos y el SEBS, se seleccionó un difractograma SAXS 2D para el SEBS donde los cilindros tuvieran empaquetamiento hexagonal. Los resultados muestran un aumento en el valor de FWHM al aumentar el contenido en grafeno, independientemente del tipo de grafeno empleado, lo que indica una disminución en el tamaño de los dominios del SEBS.⁴⁶ Por otro lado, se analizó la evolución de la distancia entre los cilindros de PS al incorporar G-PE o G-PS. Los resultados señalan un aumento en la distancia entre cilindros con la incorporación de grafeno, siendo este más acusado en el caso de los nanocompuestos preparados con G-PE.⁴⁶ Esto sugiere que la incorporación de grafeno distorsiona el empaquetamiento hexagonal de cilindros de estireno y que esta distorsión es mayor en el caso del G-PE.

4.4.1.3. TEM

La microscopía TEM puede proporcionar información adicional sobre el efecto ejercido por cada tipo de grafeno sobre la distribución de las fases en el SEBS. Para ello, las muestras fueron preparadas siguiendo el protocolo con ultra-crio microtomo y tinción parcial descrito en el capítulo 3, que permite visualizar tanto las láminas de grafeno como las distintas fases que presenta el SEBS.

La Figura 4.17 muestra imágenes TEM para el SEBS y el nanocompuesto SEBS/G-PE_{0.7}. Como se observa, la incorporación del G-PE genera una reorganización de los cilindros de PS (con coloración más oscura), pasando de empaquetamiento oblicuo para el SEBS a uno hexagonal para el nanocompuesto. Estas observaciones son consistentes con los resultados de SAXS descritos anteriormente.

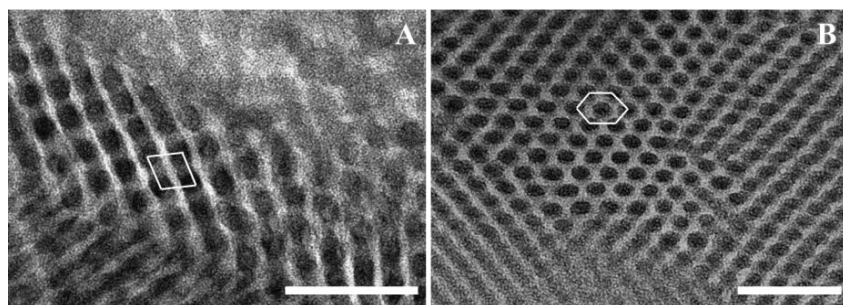


Figura 4.17. Imágenes TEM para las muestras SEBS (A) y SEBS/G-PE_{0.7} (B). El rectángulo y el hexágono incluidos en (A) y (B), respectivamente, definen la celdilla unidad (oblicua o hexagonal) que describe el empaquetamiento de los cilindros de PS. Las escalas mostradas en ambas imágenes corresponden a 100 nm.

Por otro lado, los resultados de SAXS han demostrado que la incorporación de G-PE o G-PS da lugar a una disminución en el tamaño de los dominios, es decir, que dificulta el ordenamiento a largo alcance de los cilindros. Estas observaciones han sido confirmadas mediante TEM y los resultados se muestran en la Figura 4.18. Para el SEBS (Figura 4.18.A) se observa una transformación continua y progresiva desde un micro-dominio al siguiente, entendiendo por micro-dominio aquellas regiones donde los cilindros presentan el mismo tipo de orientación y de empaquetamiento. La incorporación de grafeno a la matriz SEBS, Figura 4.18.B, genera una ligera distorsión en el empaquetamiento de los cilindros en los alrededores de las láminas de grafeno, pero su campo de deformación no se extiende más allá de unos pocos nanómetros. No obstante, con la incorporación del G-PE o del G-PS, Figura 4.18.C y D, respectivamente, se observa una distorsión

más acusada del empaquetamiento de los cilindros que da lugar a un campo de deformación en el empaquetamiento mucho mayor que el observado para el SEBS/G_{0,9} (Fig. 4.18.B).

Las diferencias morfológicas entre los nanocompuestos preparados con los distintos tipos de grafeno (sin modificar, G-PE o G-PS) sugiere la existencia de interacciones preferenciales de los grafenos modificados por los distintos dominios del SEBS. En el caso particular del G-PE se observa una mayor distorsión en el ordenamiento de los cilindros y un mayor área de deformación, llegando a alcanzar dimensiones de hasta 850×300 nm (área delimitada en la Figura 4.18.C), que podría atribuirse a las interacciones preferenciales del G-PE con el bloque elástico E-B, responsable de la deformación sufrida por la red.

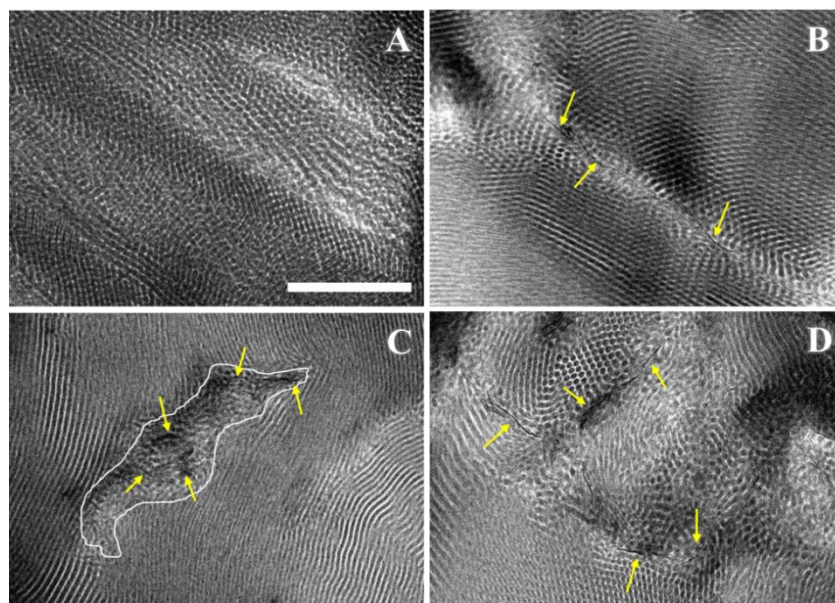


Figura 4.18. Imágenes TEM para las muestras: SEBS (A), SEBS/G_{0,9} (B), SEBS/G-PE_{0,7} (C) y SEBS/G-PS_{0,8} (D). Las flechas amarillas señalan algunas de las láminas de grafeno presentes en cada muestra. En (C) se ha delimitado con una línea continua blanca el área de distorsión generada por la incorporación del G-PE. La escala incluida en (A) es de 500 nm y se aplica a todas las microfotografías.

Adicionalmente, las imágenes TEM incluidas en la Figura 4.19 muestran como las láminas de grafeno modificado, G-PE y G-PS, interfieren en el empaquetamiento hexagonal de los cilindros de PS. Nuevamente, las imágenes indican que el G-PE dificulta el empaquetamiento en mayor extensión.

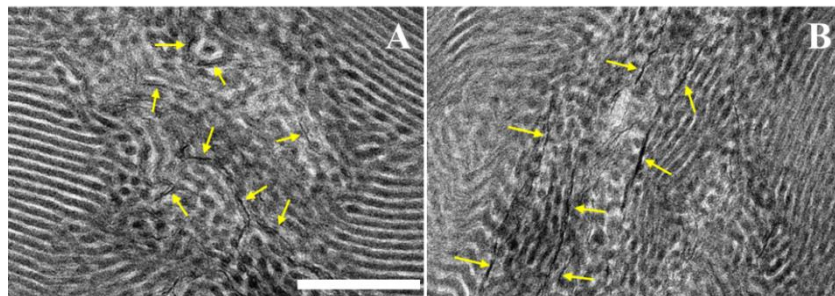


Figura 4.19. Imágenes TEM de SEBS/G-PE_{0,7} (A) y SEBS/G-PS_{0,8} (B) . Las flechas amarillas señalan algunas de las láminas de grafeno presentes en cada muestra. La escala incluida en (A) es de 200 nm y se aplica a todas las imágenes.

En definitiva, los resultados TEM sugieren que la incorporación de cadenas poliméricas a la superficie del grafeno, ya sean de PE o PS, genera un mayor grado de interacción entre el grafeno y la matriz polimérica, lo que da lugar a cambios morfológicos en el SEBS. Además, los resultados SAXS y TEM descritos anteriormente indican que la adición de G-PE o G-PS al SEBS dificulta el empaquetamiento de los cilindros e impide el desarrollo de una morfología definida a largo alcance, siendo este efecto más marcado en el caso del G-PE. Por lo tanto, se puede asumir que la naturaleza química del polímero anclado a la superficie del grafeno influye sobre el tipo de micro-estructura obtenida en los nanocompuestos de SEBS.

4.4.1.4. SEM

El éxito en la preparación de nanocompuestos poliméricos basados en grafeno con propiedades mejoradas está estrechamente vinculado al grado de dispersión de la carga en la matriz polimérica. Con el objetivo de determinar el grado de dispersión de la carga y de analizar el efecto producido por la modificación química del grafeno sobre la presencia de aglomerados, todos los nanocompuestos SEBS/grafeno desarrollados en este trabajo (Tabla 4.1) se estudiaron mediante microscopía SEM.

En primer lugar, se observa que la modificación covalente del grafeno con cadenas poliméricas de PE o PS favorece de forma significativa la dispersión de la carga en el SEBS, tal y como se muestra en la Figura 4.20, donde se comparan las imágenes obtenidas a los mismos aumentos para los nanocompuestos preparados con un contenido similar de grafeno con o sin modificación. En el nanocompuesto con grafeno sin modificar, Figura 4.20.A, se observa un elevado número de aglomerados de grandes dimensiones ($\sim 10 \mu\text{m}$). En contraposición, los nanocompuestos con G-PE y G-PS, Figura 4.20. B y C, respectivamente, presentan una dispersión mucho más homogénea y

uniforme del grafeno, especialmente favorable en el caso de emplear G-PS. Estos resultados son muy prometedores y parecen indicar que las rutas de modificación del grafeno con cadenas poliméricas son efectivas para facilitar y mejorar su dispersión en matrices poliméricas.

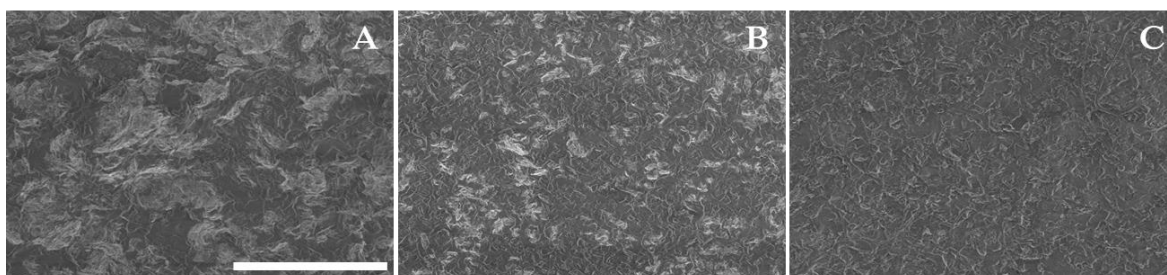


Figura 4.20. Imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas de las muestras: SEBS/G-PE_{0,9} (A), SEBS/G-PE_{0,7} (B) y SEBS/G-PS_{0,8} (C). La escala incluida en (A) es de 20 μm y se aplica a todas las imágenes.

La Figura 4.21 compara las imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas del SEBS y los nanocompuestos SEBS/G-PE. Las imágenes indican que a contenido de G-PE por debajo de 0,5% en volumen de grafeno, se obtiene una dispersión muy homogénea y uniforme de la carga. No obstante, al aumentar el contenido en grafeno al 0,7% en volumen, Figura 4.21.D, comienzan a discernirse pequeños aglomerados de grafeno homogéneamente distribuidos a lo largo de la matriz SEBS. Además, se observa que a medida que aumenta la cantidad de G-PE incorporado, se obtienen aglomerados de mayores dimensiones y más abundantes, Figura 4.21.E-F. En la imagen D, con un contenido en grafeno del 0,7% en volumen, se observan aglomerados finos y pequeños con dimensiones $\sim 1\mu\text{m}$, mientras que en la imagen E, con un contenido del 1,8 % en volumen, estos aglomerados son de mayor tamaño, $\sim 5\mu\text{m}$. No obstante, pese a la formación de aglomerados, éstos se dispersan muy bien en la matriz, incluso para el nanocompuesto SEBS/G-PE con un contenido de grafeno igual al 1,8% en volumen.

Las imágenes obtenidas para el SEBS y sus nanocompuestos con G-PS se muestran en la Figura 4.22. Los resultados indican una dispersión favorable y homogénea del grafeno incluso para el nanocompuesto con mayor contenido en G-PS, Figura 4.22.D. Comparando las imágenes para los nanocompuestos con mayor contenido de grafeno (SEBS/G-PE_{1,8} y SEBS/G-PS_{1,5}, Figuras 4.21.E y 4.22.D, respectivamente) se observa una dispersión más uniforme del G-PS, lo que sugiere una influencia de la naturaleza química de las cadenas poliméricas sobre el grado de dispersión del grafeno.

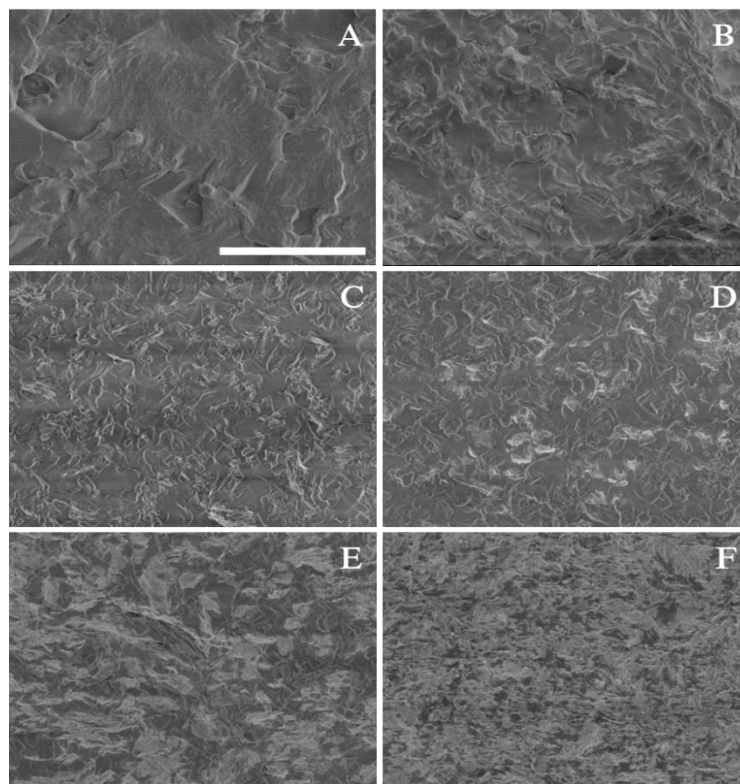


Figura 4.21. Imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas de las muestras: SEBS (A), SEBS/G-PE_{0,3} (B), SEBS/G-PE_{0,4} (C), SEBS/G-PE_{0,7} (D), SEBS/G-PE_{1,8} (E) y SEBS/G-PE_{4,1} (F). La escala incluida en (A) es de 10 μm y se aplica a todas las imágenes.

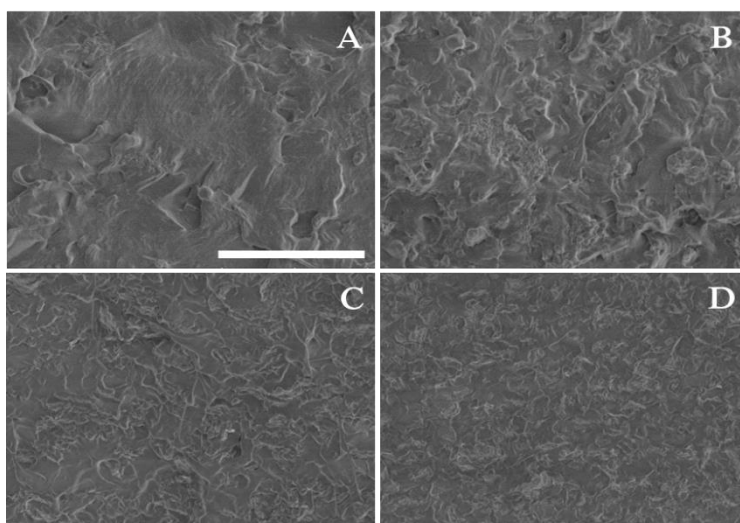


Figura 4.22. Imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas de las muestras: SEBS (A), SEBS/G-PS_{0,5} (B), SEBS/G-PS_{0,8} (C) y SEBS/G-PS_{1,5} (D). La escala incluida en (A) es de 10 μm y se aplica a todas las imágenes.

4.4.2. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los nanocompuestos se evaluó mediante análisis termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno. En la Tabla 4.2 se muestran las temperaturas de degradación correspondientes a cada muestra. Como parámetros del estudio de la estabilidad térmica se han seleccionado la temperatura a la cual se produce un 5% de pérdida de peso ($T_{5\%}$), tomada de la curva integral de estabilidad térmica y empleada como criterio para comparar la etapa inicial de descomposición de la muestra, y la temperatura correspondiente a la velocidad máxima de descomposición ($T_{m\acute{a}x}$), obtenida del máximo de la correspondiente curva termogravimétrica diferencial (Figura 4.23). En la Figura 4.23 se muestran las curvas integrales y diferenciales para el SEBS y sus nanocompuestos con G-PE o G-PS en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 4.2. Parámetros característicos de estabilidad térmica del SEBS y sus nanocompuestos en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
SEBS	417	456
SEBS/G _{0,9}	420	462
SEBS/G-PE _{0,3}	420	454
SEBS/G-PE _{0,4}	418	464
SEBS/G-PE _{0,7}	415	470
SEBS/G-PE _{1,8}	402	474
SEBS/G-PE _{4,1}	399	481
SEBS/G-PS _{0,5}	419	458
SEBS/G-PS _{0,8}	417	459
SEBS/G-PS _{1,5}	410	471

La degradación del SEBS comienza a 417 °C y su $T_{m\acute{a}x}$ tiene un valor de 456 °C en atmósfera de nitrógeno. Los resultados incluidos en la Tabla 4.2 para el nanocompuesto preparado con grafeno indican una ligera estabilización térmica de la matriz SEBS, ya que se observa un aumento de 3 °C y 6 °C en $T_{5\%}$ y $T_{m\acute{a}x}$, respectivamente. Esta estabilización se atribuye al efecto barrera generado por las nanopartículas, capaces de disminuir de forma efectiva el transporte de los componentes volátiles generados durante el proceso de descomposición de la matriz polimérica, ralentizando el proceso de degradación.^{47,48}

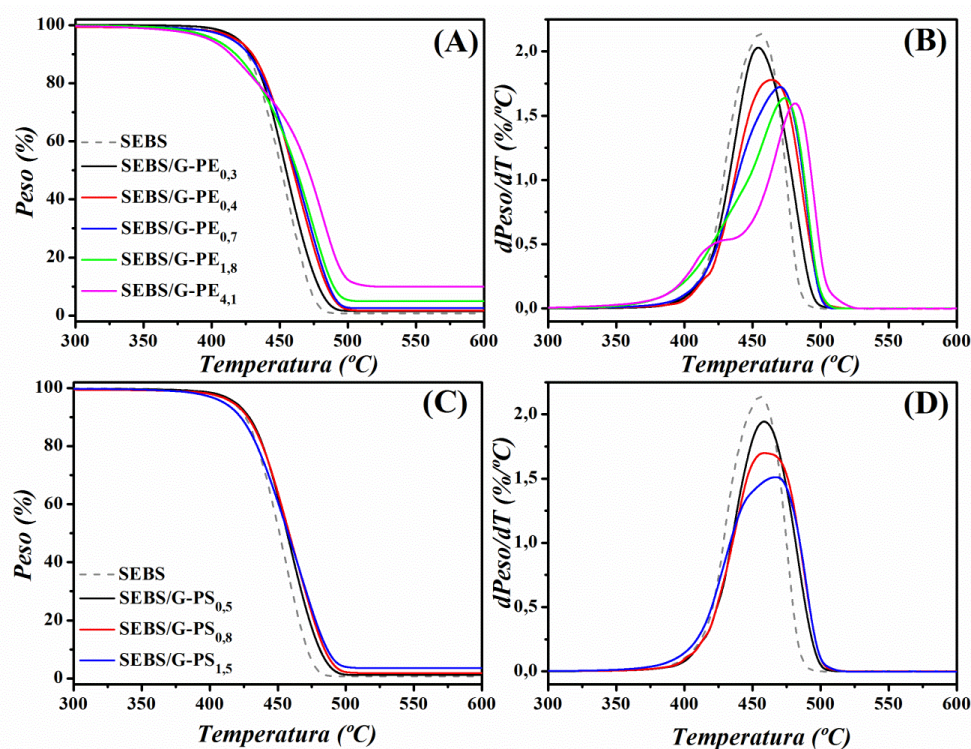


Figura 4.23. Curvas integrales (A y C) y curvas diferenciales (B y D) de estabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno para los nanocompuestos SEBS/G-PE (A y B) y para los nanocompuestos SEBS/G-PS (C y D). La leyenda de (A) aplica a (B) y la leyenda de (C) aplica a (D).

Respecto a los resultados obtenidos para los nanocompuestos preparados con grafeno modificado, G-PE o G-PS, se observa una dependencia entre la estabilidad térmica y el contenido en nanocarga. Cuando el contenido en grafeno incorporado es inferior al 1% en volumen, se observa que la estabilidad térmica de los nanocompuestos SEBS/G-PE o SEBS/G-PS es similar o ligeramente superior a la del SEBS. Al aumentar el contenido en grafeno ($> 1\%$ en volumen) se observa una disminución en la $T_{5\%}$ acompañada de un ensanchamiento en el pico de degradación de la curva diferencial. De hecho, este ensanchamiento da lugar a la aparición de un hombro a aproximadamente $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los nanocompuestos SEBS/G-PE_{1,8} y SEBS/G-PE_{4,1}, Figura 4.23.B. Para explicar los resultados obtenidos es necesario considerar que la incorporación de las cadenas poliméricas de PE o PS a la superficie del grafeno ejerce dos efectos antagónicos sobre la estabilidad térmica del sistema. Por un lado, favorece la dispersión de la nanocarga, como demuestran las imágenes SEM incluidas en el apartado 4.4.1.4, y en consecuencia favorece el desarrollo del efecto barrera responsable de la estabilización térmica en nanocompuestos. Por otro lado, hay que tener en cuenta que la estabilidad térmica de las cadenas de PE o PS ancladas al grafeno es inferior a la estabilidad térmica intrínseca del SEBS. Por lo tanto, los productos de

descomposición procedentes de la degradación del PE o PS pueden interaccionar químicamente con el SEBS, de tal modo que aceleren su descomposición. En vista de los resultados obtenidos, podemos afirmar que el efecto de la dispersión prevalece en los nanocompuestos preparados con un contenido en grafeno inferior al 1% volumen, mientras que a mayores contenidos de nanocarga incorporada, el efecto predominante es la descomposición acelerada del SEBS por los productos de degradación propios del PE o PS.

4.4.3. Conductividad eléctrica

En términos de movilidad electrónica, el SEBS está compuesto por dos tipos de dominios: i) la fase estirénica, que contiene anillos aromáticos en su estructura capaces de contribuir a la movilidad de los electrones y ii) la fase etilénica, que presenta una baja densidad electrónica y es incapaz de facilitar la circulación de los electrones. Asumiendo que el G-PE interacciona preferencialmente con los dominios deficientes de electrones y que el G-PS lo hace con los dominios de elevada densidad electrónica, sería lógico esperar diferencias en conductividades eléctricas entre ambos tipos de nanocompuestos.

La Tabla 4.3 incluye los valores de conductividad eléctrica para los nanocompuestos de SEBS desarrollados en este trabajo. Los resultados indican que en el caso de los nanocompuestos preparados con G-PE o G-PS, es necesario incorporar una cantidad de grafeno superior al 0,5% en volumen para obtener nanocompuestos con conductividad eléctrica detectable con la técnica utilizada. No obstante, en el caso de grafeno sin modificar es necesario incorporar cantidades mayores de grafeno, ya que ni siquiera el nanocompuesto SEBS/G_{0,9} presenta un valor mensurable de conductividad. Esto se atribuye principalmente a la pobre dispersión del grafeno, tal y como muestran las imágenes SEM incluidas en el apartado 4.4.1.4. Estos resultados ponen de manifiesto la validez y efectividad de las dos rutas de modificación propuestas en la obtención de nanocompuestos conductores a bajos contenidos de carga. A pesar del deterioro en la calidad del plano basal del grafeno como consecuencia de su funcionalización covalente, se obtienen nanocompuestos con mayor capacidad de conducción eléctrica gracias a las mejoras en su dispersión. En la Figura 4.24 se compara el efecto de cada tipo de grafeno (AngsG, G-PE y G-PS) sobre la conductividad eléctrica de los nanocompuestos.

Tabla 4.3. Valores de conductividad eléctrica superficial (σ) para nanocompuestos de SEBS.

Muestra	σ (S/cm)
SEBS/G-PE _{0,7}	1×10^{-6}
SEBS/G-PE _{1,8}	$2,4 \times 10^{-2}$
SEBS/G-PE _{4,1}	0,8
SEBS/G-PS _{0,8}	1×10^{-4}
SEBS/G-PS _{1,5}	$3,3 \times 10^{-3}$

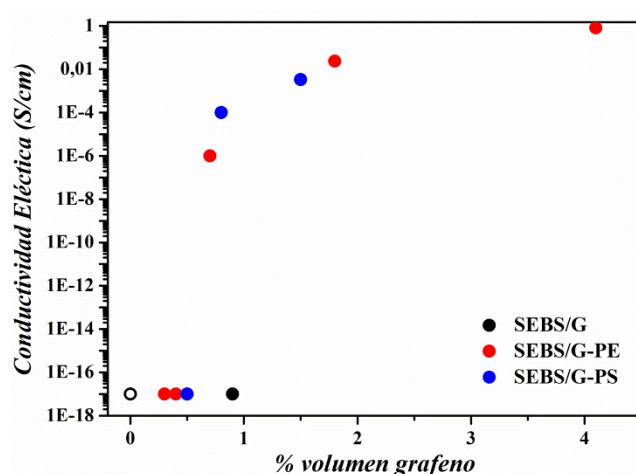


Figura 4.24. Variación de la conductividad eléctrica en función del contenido en grafeno para los nanocompuestos preparados. El valor de la conductividad eléctrica del SEBS incluido en la gráfica se ha obtenido de la literatura²¹ y se ha asumido que la conductividad de los nanocompuestos con conductividad por debajo del límite de detección de la técnica de las cuatro puntas es equivalente a la del SEBS.

En la Figura 4.24 se observa que el valor de la conductividad aumenta conforme lo hace el contenido en grafeno, independientemente del tipo de modificación empleada. Al comparar las conductividades obtenidas para las muestras con contenido similar en grafeno, empleando G-PE o G-PS como carga, observamos diferencias significativas entre los nanocompuestos. En las inmediaciones del límite de percolación (contenido en grafeno $\sim 0,7$ % en volumen) la conductividad eléctrica del SEBS/G-PS es dos órdenes de magnitud superior a la del SEBS/G-PE. No obstante, una vez superado el límite de percolación las diferencias de conductividad no son tan evidentes. Para justificar las diferencias observadas entre las muestras SEBS/G-PE_{0,7} y SEBS/G-PS_{0,8} se han realizado estudios adicionales que permiten dilucidar el mecanismo de conducción

eléctrica predominante en cada sistema. Para ello se analizó la evolución de la conductividad eléctrica en función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 180 °C.

En general, en sistemas poliméricos semiconductores, la conducción eléctrica se ajusta al modelo de salto electrónico variable (*Variable Range Hopping*, VRH).⁴⁹ Este modelo se fundamenta en la promoción de los portadores de carga a estados deslocalizados que están cerca del nivel de Fermi, lo que favorece los saltos electrónicos (*hopping*) aumentando la movilidad electrónica. En este mecanismo la conductividad eléctrica varía con la temperatura según la ecuación 4.1:⁴⁹⁻⁵⁷

$$\sigma(T) = \sigma_0 \times e^{-(T_0/T)^\gamma} \quad (4.1)$$

donde T es la temperatura, σ_0 y T_0 son constantes cuya magnitud depende del sistema evaluado y pueden calcularse empleando la ecuaciones descritas en la literatura.⁵⁷ Por último, γ es el exponente de salto electrónico que suele adquirir un valor de $1/4$ en el caso de los nanocompuestos.⁴⁹ Se evaluó la evolución del logaritmo neperiano de la conductividad eléctrica frente al recíproco de la temperatura para los nanocompuestos SEBS/G-PE_{0,7} y SEBS/G-PS_{0,8} y los resultados se muestran en la Figura 4.25.

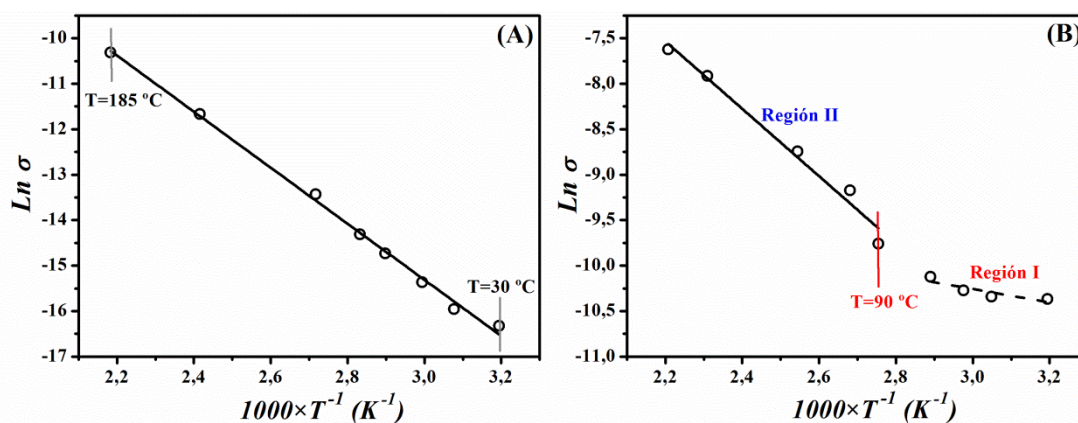


Figura 4.25. Dependencia entre el logaritmo neperiano de la conductividad eléctrica y el inverso de la temperatura para: SEBS/G-PE_{0,7} (A) y SEBS/G-PS_{0,8} (B).

Los resultados indican una perfecta dependencia entre el $\ln \sigma$ y el inverso de la temperatura, en todo el intervalo de temperaturas analizado, para el nanocompuesto con G-PE. No obstante, para el nanocompuesto SEBS/G-PS_{0,8} se observa un cambio de pendiente que permite distinguir dos regiones diferentes, indicadas en la Figura 4.25.B. Este cambio de pendiente indica un cambio en el

mecanismo de conducción en torno a los 90 °C, temperatura próxima a la T_g asociada al dominio estirénico. Los resultados incluidos en la Figura 4.26 permiten determinar el tipo de mecanismo de conducción eléctrica para cada muestra. En el caso del nanocompuesto SEBS/G-PE_{0,7} no cabe duda de que el mecanismo de conducción se ajusta al VRH, ya que al representar el $\ln \sigma$ frente a $T^{-(1/4)}$ obtenemos una serie de puntos que se ajustan perfectamente a una línea recta, Figura 4.26.A.⁴⁹⁻⁵⁶ No obstante, para el SEBS/G-PS_{0,8} obtenemos dos tipos de ajustes en función de la temperatura. Mientras que a $T > 90$ °C el mecanismo de conducción transcurre nuevamente a través del VRH (Figura 4.26.C), a $T < 90$ °C se obtiene un ajuste lineal al representar el $\ln \sigma$ frente a $T^{3/2}$ (Figura 4.26.B), lo que indica que la conducción transcurre a través del efecto túnel inducido por fluctuaciones térmicas, que se ajusta a la ecuación 4.2.⁵⁵

$$\sigma(T) = \sigma_0 \times e^{-(\alpha \times T)^{3/2}} \quad (4.2)$$

donde σ_0 es la conductividad en el límite de alta temperatura y α es un término vinculado a la entropía termodinámica.⁵⁵

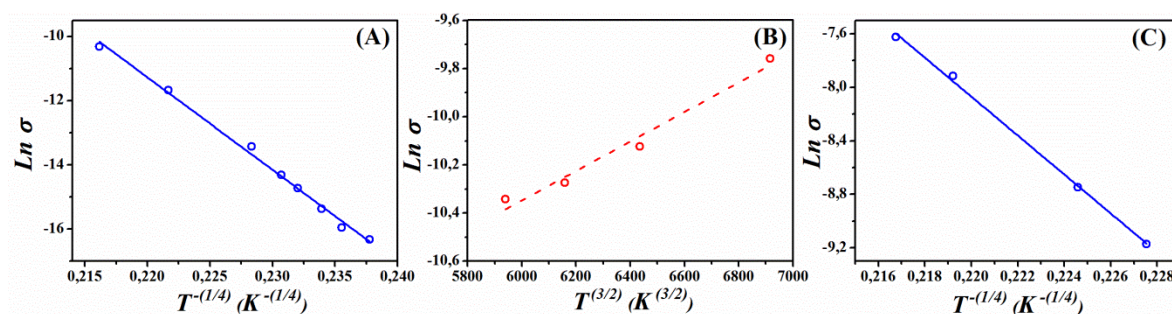


Figura 4.26. Ajustes a los distintos modelos de conducción eléctrica para: SEBS/G-PE_{0,7} (A) y SEBS/G-PS_{0,8}, a $T < 90$ °C (B) y $T > 90$ °C (C).

Los resultados indican que el mecanismo de conducción eléctrica predominante está estrechamente vinculado a la naturaleza de la modificación química anclada a la superficie del grafeno, que a su vez determina la capacidad de dispersión de la nanocarga. Como se describió en el apartado 4.4.1.4, la dispersión del grafeno se ve especialmente favorecida al modificar su superficie con cadenas de PS. Consecuentemente, en el caso del SEBS/G-PE_{0,7} las láminas de grafeno se encuentran separadas por distancias mayores y los electrones se ven obligados a saltar de unas láminas a las otras, lo que genera una disminución del valor global de conductividad eléctrica del

nanocompuesto. Por otra parte, en el caso del SEBS/G-PS la distancia entre las láminas de grafeno es menor y a temperatura ambiente la movilidad de los electrones se produce por efecto túnel.

Adicionalmente, se realizó el mismo estudio para los nanocompuestos con mayor contenido en grafeno (SEBS/G-PE_{1,8} y SEBS/G-PS_{1,5}) y los resultados se incluyen en las Figuras 4.27 y 4.28. El comportamiento de ambas muestras es análogo al descrito previamente para la muestra SEBS/G-PS_{0,8}. Los resultados indican que una vez superado el límite de percolación ambas familias de nanocompuestos, SEBS/G-PE y SEBS/G-PS, se comportan del mismo modo en términos de movilidad electrónica. Para los nanocompuestos SEBS/G-PE se realizaron ensayos SAXS en función en la temperatura.⁴⁰ Los resultados indican una dependencia de la FWHM del máximo de difracción de mayor intensidad con la temperatura. En todos los casos, se observa una disminución de este parámetro al aumentar la temperatura, especialmente en los nanocompuestos con contenido en grafeno 1,8 y 4,1. Como se mencionó en el apartado 4.4.1.2, el valor FWHM es inversamente proporcional al tamaño de los micro-dominios, de modo que, al aumentar la temperatura se forman micro-dominios de mayor tamaño debido a la reorganización espacial de los cilindros de PS. Las observaciones SAXS junto con los valores de conductividad eléctrica en función de temperatura ponen de manifiesto una correlación entre el tamaño de los micro-dominios y el mecanismo de conducción eléctrica. Los resultados indican un cambio en el mecanismo de conducción, variando de efecto túnel a VRH, al aumentar el tamaño de los microdominios, lo que sugiere un aumento en la distancia entre aglomerados de grafeno al aumentar la temperatura, probablemente atribuida a los cambios morfológicos que transcurren en el seno de la matriz.

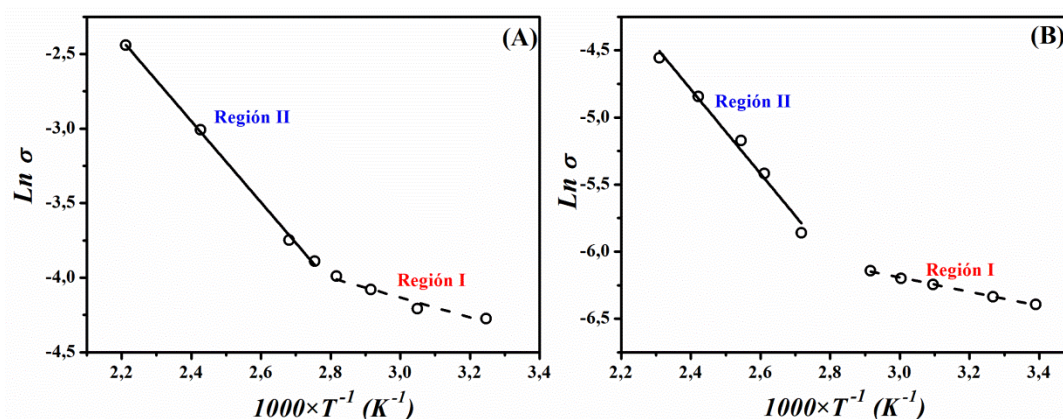


Figura 4.27. Dependencia entre el logaritmo neperiano de la conductividad eléctrica y el inverso de la temperatura para: SEBS/G-PE_{1,8} (A) y SEBS/G-PS_{1,5} (B).

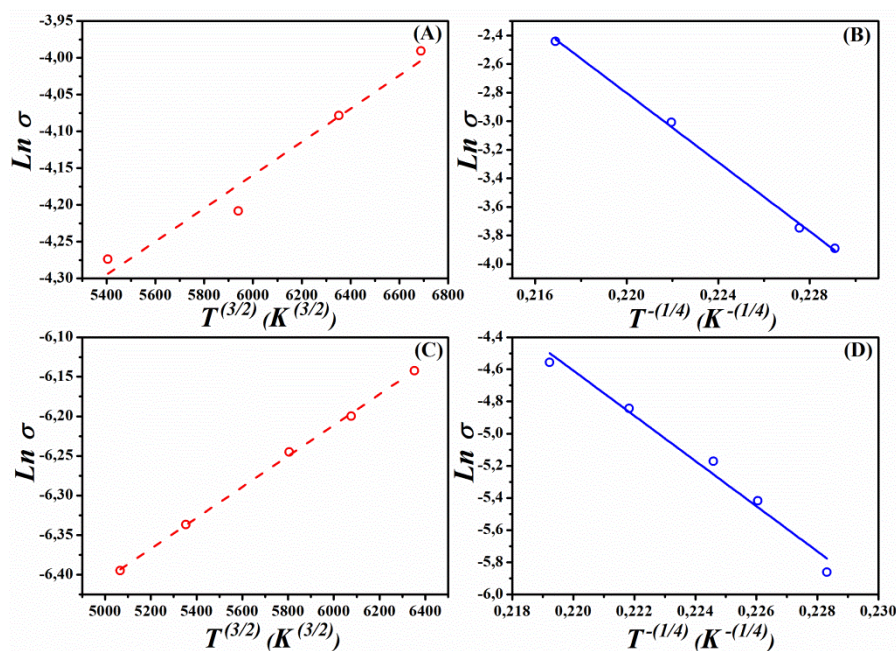


Figura 4.28. Ajustes a los distintos modelos de conducción eléctrica. Para el SEBS/G-PE_{1,8}, a $T < 90\text{ °C}$ (A) y $T > 90\text{ °C}$ (B) y para el SEBS/G-PS_{1,5}, a $T < 90\text{ °C}$ (C) y $T > 90\text{ °C}$ (D).

Finalmente, en términos absolutos, los resultados de conductividad eléctrica presentados en este trabajo son significativamente superiores a los previamente publicados. Por ejemplo, el nanocompuesto SEBS/G-PS_{0,8} presenta una conductividad del orden 10^{-4} S/cm , dos órdenes de magnitud mayor que los conocidos hasta ahora para nanocompuestos con mayor contenido de carga.²² Además, mediante las estrategias descritas es posible obtener materiales con conductividad $\geq 2,4 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$, obteniendo materiales útiles para apantallamiento electromagnético.⁵⁸

4.4.4. Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de los nanocompuestos se investigó mediante ensayos de tracción. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.4 en la que se muestran los valores del módulo de Young (E) y deformación a rotura (ϵ) para todos los materiales desarrollados, incluyendo el porcentaje de variación calculado para cada parámetro respecto al SEBS. Los resultados indican claras diferencias en el comportamiento mecánico para las muestras preparadas con los distintos tipos de grafeno (AngsG, G-PE o G-PS), lo que sugiere una relación entre las propiedades mecánicas y la microestructura desarrollada en cada tipo de nanocompuesto.

Tabla 4.4. Propiedades mecánicas del SEBS y sus nanocompuestos con grafeno comercial o modificado, determinadas mediante ensayos de tracción.

Muestra	E (MPa)	ΔE (%)	ϵ (%)	$\Delta \epsilon$ (%)
SEBS	76 \pm 4	-	710 \pm 50	-
SEBS/G _{0,9}	39,7 \pm 0,9	-48	500 \pm 50	-30
SEBS/G-PE _{0,4}	22 \pm 1	-71	637 \pm 6	-10
SEBS/G-PE _{0,7}	35,6 \pm 0,7	-53	510 \pm 26	-28
SEBS/G-PE _{1,8}	76,8 \pm 0,5	1	310 \pm 10	-56
SEBS/G-PE _{4,1}	154 \pm 28	102	45 \pm 11	-94
SEBS/G-PS _{0,5}	23 \pm 2	-70	640 \pm 50	-10
SEBS/G-PS _{0,8}	31 \pm 1	-59	632 \pm 25	-11
SEBS/G-PS _{1,5}	49 \pm 2	-36	570 \pm 40	-20

El módulo de Young proporciona información acerca de la rigidez del sistema. En general, la incorporación de una carga rígida, como el grafeno, a matrices poliméricas genera un aumento en el módulo de Young.^{12,19,23,48,59-63} Sin embargo, los resultados obtenidos discrepan de los esperados, ya que únicamente hay dos nanocompuestos con módulo de Young igual o superior al del SEBS, el SEBS/G-PE_{1,8} y SEBS/G-PE_{4,1}. Para explicar este comportamiento se debe considerar el efecto ejercido por la incorporación de cada una de las nanocargas empleadas sobre la micro-estructura del SEBS. Los resultados descritos en el apartado 4.4.1 indican que la incorporación de G-PE y G-PS da lugar a una disminución en el tamaño de los micro-dominios presentes en el SEBS y, además, dificulta el empaquetamiento de los cilindros de PS, aumentando el nivel de desorden. Ambos parámetros disminuyen el valor del módulo de Young, tal y como ha sido demostrado por otros autores.⁶⁴⁻⁶⁶

Por otro lado, se observan diferencias significativas en las elongaciones en el punto de rotura para los distintos nanocompuestos. Como se puede ver, la incorporación de grafeno, independientemente del tipo empleado, produce una disminución en la elongación soportada por cada uno de los nanocompuestos antes de romper. Si comparamos los resultados para los nanocompuestos preparados con G-PE o G-PS se observa que, para un mismo contenido en grafeno, el nanocompuesto preparado con G-PE es el que rompe antes. Estas diferencias en el comportamiento a rotura se atribuyen principalmente a la afinidad química selectiva del G-PE por los dominios de PEB, responsables del comportamiento elástico y de las deformaciones soportadas por el material. Las interacciones supramoleculares establecidas entre las cadenas poliméricas de

PE ancladas a la superficie del grafeno y los dominios elásticos del SEBS restringen la capacidad de deformación global del material en mayor extensión que el G-PS.

La combinación de propiedades mecánicas y eléctricas destaca a los nanocompuestos SEBS/G-PE_{1,8} y SEBS/G-PS_{1,5} como los más prometedores, ya que sus conductividades superan a las alcanzadas a día de hoy en otros estudios y, además, preservan las propiedades elastoméricas del material de partida. Por ejemplo, en el trabajo publicado por Hofmann et al.,²² se obtienen valores de conducción eléctrica de $6,8 \times 10^{-6}$ S/cm a expensas de una disminución del 66% en la deformación soportada por el material, mientras que en el trabajo de Shi et al.,²³ el valor máximo de conducción eléctrica es de $1,2 \times 10^{-11}$ S/cm a costa de un deterioro del 61% en la deformación a rotura. En definitiva, las estrategias de modificación química del grafeno propuestas en este estudio proporcionan materiales con conductividad eléctrica adecuada manteniendo buenas propiedades elastoméricas. Los nanocompuestos SEBS/G-PE_{1,8} y SEBS/G-PS_{1,5} son candidatos potenciales para el desarrollo de sensores de deformación y su comportamiento electromecánico se discute en el siguiente apartado.

4.4.5. Comportamiento electromecánico

Una posible aplicación de sistemas elastoméricos conductores es la obtención de materiales piezo-resistivos que puedan ser empleados como sensores de deformación. Estos materiales deben cumplir una serie de requisitos: i) elevada sensibilidad, es decir, que se produzcan variaciones de la resistencia a bajas deformaciones, ii) alta capacidad para recuperar la forma inicial una vez cesa el esfuerzo y iii) reproducibilidad o estabilidad de las medidas.¹⁶ Este último requisito es el que representa el desafío más importante en estos materiales. De hecho, existen varios estudios donde se observa un aumento progresivo de resistencia eléctrica con los ciclos de deformación-relajación,⁶⁷⁻⁶⁹ lo que limita su aplicación.

En este estudio se ha evaluado la respuesta electromecánica de las muestras SEBS/G-PE_{1,8} y SEBS/G-PS_{1,5}, lo que ha permitido evaluar el efecto ejercido por el tipo de cadenas poliméricas ancladas al grafeno sobre el comportamiento piezo-resistivo del nanocompuesto. Los ensayos se llevaron a cabo empleando un equipo de tensión-deformación Instron 3366 y un multímetro digital, que permitieron monitorizar la variación en la resistencia eléctrica del material al someterlo a ciclos de deformación entre 0 y 10%. Se emplearon probetas rectangulares con dimensiones 3 cm×0,5 cm y 0,5 mm de espesor. Antes de realizar el ensayo se pintaron dos contactos de plata con una separación de 1 cm en cada una de las probetas, empleando barniz conductor de plata (RS Pro), para minimizar la caída óhmica en los contactos. Los resultados obtenidos se incluyen en la Figura 4.28.

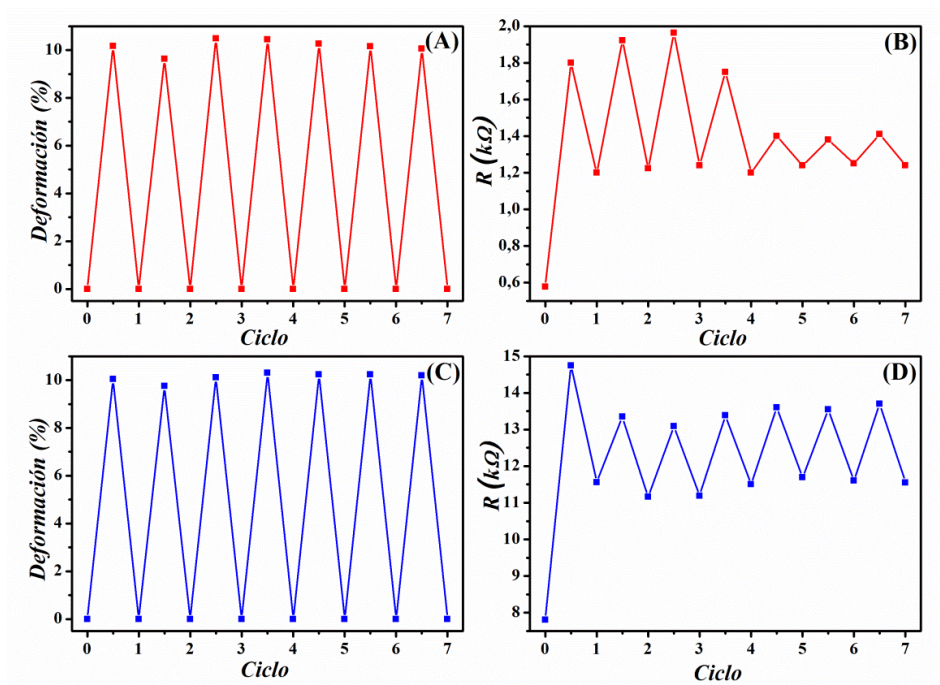


Figura 4.28. Resultados obtenidos en los ensayos electromecánicos. Variación de la deformación aplicada y de la resistencia en función del ciclo para: SEBS/G-PE_{1,8} (A y B) y SEBS/G-PS_{1,5} (C y D).

Ambas muestras experimentan un aumento en la resistencia al someterlas al proceso de deformación. Este comportamiento es el observado comúnmente^{14-18,49,70} y surge de los cambios micro-estructurales sufridos por la red conductora al someter al nanocompuesto a un esfuerzo de tensión, ya que se produce un aumento en la distancia entre partículas conductoras que dificulta el movimiento de los electrones. La resistencia determinada para la muestra SEBS/G-PS_{1,5} es un orden de magnitud superior a la del SEBS/G-PE_{1,8}, de acuerdo con las diferencias de conductividad eléctrica entre ambas muestras, Tabla 4.3.

Por otro lado, en ambos nanocompuestos se observa que tras la primera deformación aplicada, el material no recupera por completo su valor de resistencia inicial. Este comportamiento podría deberse a cambios irreversibles en la morfología de la red conductora tras el primer ciclo de deformación. Sin embargo, una vez superado el primer ciclo, la respuesta mostrada para el nanocompuesto preparado con G-PS es estable con los ciclos. En contraposición, el nanocompuesto SEBS/G-PE_{1,8} no muestra estabilidad con los sucesivos ciclos y pierde notablemente sensibilidad a partir del tercer/cuarto ciclo. Las diferencias observadas pueden deberse a la interacción selectiva del grafeno modificado con los dominios elásticos o rígidos del SEBS, según la naturaleza de las cadenas poliméricas que lo modifican. Al emplear G-PS, que interacciona preferentemente con los

dominios rígidos de PS, los segmentos puramente elásticos de PEB pueden acomodar la deformación y recuperar la disposición morfológica adquirida tras la primera deformación. Por el contrario, al emplear G-PE, que interacciona selectivamente con el dominio elástico, la aplicación de ciclos continuos de deformación/relajación genera cambios morfológicos irreversibles que alteran la respuesta eléctrica bajo deformación.

Por último, se ha determinado el parámetro gauge (PG) que cuantifica la sensibilidad de la respuesta piezo-resistiva. Para ello se ha utilizado de la ecuación 4.3:^{14,49}

$$PG = \frac{R/R_0}{\varepsilon} \quad (4.3)$$

donde R_0 es la resistencia inicial del material, R es la resistencia tras aplicar una deformación y ε es la deformación aplicada, expresada en fracción unitaria. Como valor de R_0 se ha considerado el valor de resistencia medido tras someter al material a un ciclo de deformación, ya que este es el valor que se mantiene constante en los ciclos posteriores. El nanocompuesto SEBS/G-PS_{1,5} presenta un PG de 12, constante y estable tras el primer ciclo de deformación. En el caso del SEBS/G-PE_{1,8}, se ha determinado un valor inicial de PG igual a 16 que disminuye a 8,6 tras aplicar cuatro ciclos sucesivos de deformación. De modo que, aunque el nanocompuesto SEBS/G-PE_{1,8} presente una mayor sensibilidad a la deformación, el hecho de que su respuesta no sea estable con los ciclos impide su aplicación.

4.5. Conclusiones

Las principales conclusiones extraídas de este estudio, dedicado al desarrollo de materiales multifuncionales basados en SEBS y grafeno, son las siguientes:

- La modificación química del grafeno con cadenas poliméricas de PE o PS ha demostrado ser una estrategia efectiva para favorecer de forma selectiva las interacciones del grafeno modificado con los dominios elásticos o rígidos del SEBS.
- La micro-estructura desarrollada en los nanocompuestos de SEBS depende de la naturaleza química de las cadenas ancladas a la superficie del grafeno. Los resultados indican que la incorporación de G-PE o G-PS da lugar a una disminución en el tamaño de los micro-dominios del SEBS y un aumento en la distancia entre los cilindros de PS contiguos, siendo ambas más acusadas en el caso de emplear G-PE.

- La modificación química del grafeno también genera una dispersión más favorable de la nanocarga, en comparación con el grafeno sin modificar, lo que mejora la transferencia de las propiedades del grafeno al polímero.
- La incorporación de G-PS da lugar a nanocompuestos con buena conductividad eléctrica, que preservan hasta el 80 % de las propiedades elastoméricas del material de partida y que, además, proporcionan una respuesta electromecánica adecuada para su empleo en sensores de deformación.
- El tipo de grafeno modificado, G-PE o G-PS, empleado en la preparación de los nanocompuestos repercute directamente en las propiedades macroscópicas finales de los nanocompuestos. Esto demuestra que mediante el control de la química superficial del grafeno se pueden diseñar materiales nanocompuestos basados en copolímeros de bloque con propiedades finales controladas.

4.6. Bibliografía

- (1) Hernandez, L. G. Elastómeros Termoestables Y Termoplásticos. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos. Volumen 2*, Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros; Madrid, 2004; pp. 247–261.
- (2) *Elastómeros termoplásticos (TPE)* (<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/07/elastomeros-termoplásticos-tpe.html>.)
- (3) Juárez, D.; Balart, R.; Ferrándiz, S.; García, D. Estudio, Análisis Y Clasificación de Elastómeros Termoplásticos. *Rev. Investig. 3 Ciencias* **2012**, *1*, 1.
- (4) Royo, J. *Manual de Tecnología Del Caucho*; Ed. Consorcio Nacional de Industriales del Caucho; Barcelona, 1989; pp. 100–102.
- (5) *Global Styrene Ethylene Butylene Styrene (SEBS) Market-Segmented by Raw Material Type, Form, End-User Industry and Geography-Growth, Trends and Forecasts (2018-2023)*, 2018. (<https://www.researchandmarkets.com/reports/4402421/global-styrene-ethylene-butylene-styrene-sebs>)
- (6) *Los compuestos TPE son el toque adecuado para muchos productos* (<http://www.mexichemcompuestos.com/blog/los-compuestos-tpe-son-el-toque-adecuado-para-muchos-productos/11556/>)
- (7) Geddes, C. *El SBS y el SEBS*. (http://www.kugoymkugo.com/index.php?option=com_content&view=article&id=1023:el-sbs-y-el-sebs&catid=38:las-ultimas)
- (8) *Global Styrene Ethylene Butylene Styrene (SEBS) Market Report 2017 - A Potential Replacement For PVC? - Research and Markets*.

- (<https://www.businesswire.com/news/home/20170531005673/en/Global-Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene-SEBS-Market>)
- (9) ANAIP (Asociación Española de Industriales de Plásticos). *Los Plásticos Aplicaciones Automoción y Transporte*. (<https://www.anaip.es/los-plasticos/aplicaciones/automocion-y-transporte.html>.)
 - (10) Kuester, S.; Barra, G. M. O.; Ferreira, J. C.; Soares, B. G.; Demarquette, N. R. Electromagnetic Interference Shielding and Electrical Properties of Nanocomposites Based on Poly(Styrene-*b*-Ethylene-*ran*-Butylene-*b*-Styrene) and Carbon Nanotubes. *Eur. Polym. J.* **2016**, *77*, 43.
 - (11) Li, Y.; Shimizu, H. Toward a Stretchable, Elastic, and Electrically Conductive Nanocomposite: Morphology and Properties of Poly[Styrene-*b*-(Ethylene-*co*-Butylene)-*b*-Styrene]/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-Shear Processing. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2587.
 - (12) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Graphene/Elastomer Nanocomposites. *Carbon* **2015**, *95*, 460.
 - (13) Matzeu, G.; Pucci, A.; Savi, S.; Romanelli, M.; Di Francesco, F. A Temperature Sensor Based on a MWCNT/SEBS Nanocomposite. *Sensors Actuators A Phys.* **2012**, *178*, 94.
 - (14) Costa, P.; Carvalho, M. F.; Correia, V.; Viana, J. C.; Lanceros-Mendez, S. Polymer Nanocomposite-Based Strain Sensors with Tailored Processability and Improved Device Integration. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 3015.
 - (15) Boland, C. S.; Khan, U.; Backes, C.; O'Neill, A.; McCauley, J.; Duane, S.; Shanker, R.; Liu, Y.; Jurewicz, I.; Dalton, A. B.; et al. Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene–Rubber Composites. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8819.
 - (16) Zhao, S.; Lou, D.; Li, G.; Zheng, Y.; Zheng, G.; Dai, K.; Liu, C.; Jiang, Y.; Shen, C. Bridging the Segregated Structure in Conductive Polypropylene Composites: An Effective Strategy to Balance the Sensitivity and Stability of Strain Sensing Performances. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *163*, 18.
 - (17) Hong, K.; Wang, Z.; Lu, G.; Wei, L.; Yuan, Z.; Wang, H.; Qiao, Z.; Wang, L.; Wang, X.; Li, Z. Mechanical and Piezo-Resistive Properties of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Covalently Modified with Graphene/Styrene-Butadiene-Styrene Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46568.
 - (18) Amjadi, M.; Yoon, Y. J.; Park, I. Ultra-Stretchable and Skin-Mountable Strain Sensors Using Carbon Nanotubes–Ecoflex Nanocomposites. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 375501.
 - (19) Wang, J.; Jin, X.; Zhang, X.; Xia, L.; Li, C.; Wu, H.; Guo, S. Achieving High-Performance Poly(Styrene-*b*-Ethylene-*ran*-Butylene-*b*-Styrene) Nanocomposites with Tannic Acid Functionalized Graphene Oxide. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *158*, 137.
 - (20) Wang, J.; Jin, X.; Zhang, X.; Wu, H.; Guo, S. Effect of Tunable Styrene Content on Achieving High-Performance Poly(Styrene-*b*-Ethylene-*ran*-Butylene-*b*-Styrene)/Graphene Oxide Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *164*, 229.
 - (21) Kuester, S.; Demarquette, N. R.; Ferreira, J. C.; Soares, B. G.; Barra, G. M. O. Hybrid Nanocomposites of Thermoplastic Elastomer and Carbon Nanoadditives for Electromagnetic Shielding. *Eur. Polym. J.* **2017**, *88*, 328.
 - (22) Hofmann, D.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Thermoplastic SEBS Elastomer Nanocomposites Reinforced with Functionalized Graphene Dispersions. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1700324.

- (23) Shi, H.; Shi, D.; Li, C.; Luan, S.; Yin, J.; Li, R. K. Y. Preparation of Functionalized Graphene/SEBS-g-MAH Nanocomposites and Improvement of its Electrical, Mechanical Properties. *Mater. Lett.* **2014**, *133*, 200.
- (24) Xu, Y.; Tang, S.; Pan, J.; Bao, J.; Zhang, A. Reversibly Cross-Linked SEBS/Carbon Hybrid Composite with Excellent Solvent-Proof and Electromagnetic Shielding Properties. *Mater. Des.* **2018**, *146*, 1.
- (25) Castelain, M.; Martínez, G.; Marco, C.; Ellis, G.; Salavagione, H. J. Effect of Click-Chemistry Approaches for Graphene Modification on the Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyethylene/Graphene Nanocomposites. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8980.
- (26) Sanz Tejedor, A. *La industria de los colorantes y pigmentos*. (<https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>.)
- (27) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Thiocarbonylthio Compounds $[S=C(Ph)S-R]$ in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- (28) Postma, A.; Davis, T. P.; Evans, R. A.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S. Synthesis of Well-Defined Polystyrene with Primary Amine End Groups through the Use of Phthalimido-Functional RAFT Agents. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5293.
- (29) Riddles, P. W.; Blakeley, R. L.; Zerner, B. B. T. Reassessment of Ellman's Reagent. In *Enzyme Structure Part I*. Academic Press, 1983; Vol. 91, pp. 49–60.
- (30) Sedlak, J.; Lindsay, R. H. Estimation of Total, Protein-Bound and Nonprotein Sulfhydryl Groups in Tissue with Ellman's Reagent. *Anal. Biochem.* **1968**, *25*, 192.
- (31) Collier, H. B. A Note on the Molar Absorptivity of Reduced Ellman's Reagent, 3-Carboxylato-4-Nitrothiophenolate. *Anal. Biochem.* **1973**, *56*, 310.
- (32) Riener, C. K.; Kada, G.; Gruber, H. J. Quick Measurement of Protein Sulfhydryls with Ellman's Reagent and with 4,4'-Dithiodipyridine. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 266.
- (33) Yun, Y. S.; Bae, Y. H.; Kim, D. H.; Lee, J. Y.; Chin, I.-J.; Jin, H.-J. Reinforcing Effects of Adding Alkylated Graphene Oxide to Polypropylene. *Carbon* **2011**, *49*, 3553.
- (34) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 1990.
- (35) Périé, T.; Brosse, A.-C.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Nanostructured Films and Composites from Carbon Nanotubes Dispersed by ABC Block Terpolymers in Selective Solvent. *Polym.* **2011**, *52*, 3065.
- (36) Périé, T.; Brosse, A.-C.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Mechanical and Electrical Properties of Multi Walled Carbon Nanotube/ABC Block Terpolymer Composites. *Carbon* **2012**, *50*, 2918.
- (37) Behling, R. E.; Wolf, L. M.; Cochran, E. W. Hierarchically Ordered Montmorillonite Block Copolymer Brushes. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2111.
- (38) Peponi, L.; Tercjak, A.; Gutierrez, J.; Stadler, H.; Torre, L.; Kenny, J.; Mondragon, I. Self-Assembling of SBS Block Copolymers as Templates for Conductive Silver Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng* **2008**, *293*, 568.
- (39) Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L. Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1331.

- (40) Salavagione, H. J.; Quiles-Díaz, S.; Enrique-Jimenez, P.; Martínez, G.; Ania, F.; Flores, A.; Gómez-Fatou, M. A. Development of Advanced Elastomeric Conductive Nanocomposites by Selective Chemical Affinity of Modified Graphene. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4948.
- (41) Li, M.; Liu, Y.; Nie, H.; Bansil, R.; Steinhart, M. Kinetics of Hexagonal–Body-Centered Cubic Transition in a Triblock Copolymer in a Selective Solvent: Time-Resolved Small-Angle X-Ray Scattering Measurements and Model Calculations. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9491.
- (42) Kotaka, T.; Okamoto, M.; Kojima, A.; Kwon, Y.; Nojima, S. Elongational Flow-Induced Morphology Change of Block Copolymers Part 2. A Polystyrene-block-Poly(Ethylene-Butylene)-block-Polystyrene Triblock Copolymer with Cylindrical Microdomains. *Polymer* **2001**, *42*, 3223.
- (43) Lee, C. H.; Kim, H. B.; Lim, S. T.; Kim, H. S.; Kwon, Y. K.; Choi, H. J. Ordering Behavior of Layered Silicate Nanocomposites with a Cylindrical Triblock Copolymer. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 444.
- (44) Liu, Y.; Li, M.; Bansil, R.; Steinhart, M. Kinetics of Phase Transition from Lamellar to Hexagonally Packed Cylinders for a Triblock Copolymer in a Selective Solvent. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9482.
- (45) Jeong, U.; Lee, H. H.; Yang, H.; Kim, J. K.; Okamoto, S.; Aida, S.; Sakurai, S. Kinetics and Mechanism of Morphological Transition from Lamella to Cylinder Microdomain in Polystyrene-block-Poly(Ethylene-co-But-1-ene)-block-Polystyrene Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1685.
- (46) Enrique-Jimenez, P.; Quiles-Díaz, S.; Salavagione, H. J.; Wesner, D.; Schönherr, H.; González-Casablanca, J.; García-Quismondo, R.; Martínez, G.; Gómez-Fatou, M. A.; Ania, F.; Flores, A. Control of the Structure and Properties of SEBS Nanocomposites via Chemical Modification of Graphene with Polymer Brushes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *97*, 1.
- (47) Yoo, B. M.; Shin, H. J.; Yoon, H. W.; Park, H. B. Graphene and Graphene Oxide and their Uses in Barrier Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39628.
- (48) Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515.
- (49) Marsden, A. J.; Papageorgiou, D. G.; Vallés, C.; Liscio, A.; Palermo, V.; Bissett, M. A.; Young, R. J.; Kinloch, I. A. Electrical Percolation in Graphene–Polymer Composites. *2D Mater.* **2018**, *5*, 32003.
- (50) Mott, N. F. Conduction and Switching in Non-Crystalline Materials. *Contemp. Phys.* **1969**, *10*, 125.
- (51) Kaiser, A. B.; Subramaniam, C. K.; Gilberd, P. W.; Wessling, B. Electronic Transport Properties of Conducting Polymers and Polymer Blends. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 197.
- (52) Shklovskii, B. I.; Efros, A. L. Variable-Range Hopping Conduction; *Electronic Properties of Doped Semiconductors Shklovskii, B. I., Efros, A. L., Eds.*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1984; pp. 202–227.
- (53) Ambegaokar, V.; Halperin, B. I.; Langer, J. S. Hopping Conductivity in Disordered Systems. *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 2612.
- (54) Dussan, A.; Mesa, F. Procesos Hopping a Través Del Modelo Difusional En Materiales Nanocrystalinos Usados Para Aplicaciones Fotovoltaicas. *Univ. Sci.* **2014**, *19*, 107.
- (55) Taunk, M.; Kapil, A.; Chand, S. Hopping and Tunneling Transport over a Wide Temperature Range in Chemically Synthesized Doped and Undoped Polypyrrole. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1766.

- (56) Alexander, M. G. Anomalous Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Carbon-Poly(Methyl Methacrylate) Composites. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 603.
- (57) Kumar, R.; Khare, N. Temperature Dependence of Conduction Mechanism of ZnO and Co-Doped ZnO Thin Films. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 1302.
- (58) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Ellis, G.; Gómez-Fatou, M. A. High-Performance Nanocomposites Based on Polyetherketones. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1106.
- (59) Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. The Mechanics of Graphene Nanocomposites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1459.
- (60) Bokobza, L. Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials. *C* **2017**, *3*, 10.
- (61) Xu, Z.; Song, P.; Zhang, J.; Guo, Q.; Mai, Y. Epoxy Nanocomposites Simultaneously Strengthened and Toughened by Hybridization with Graphene Oxide and Block Ionomer. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *168*, 363.
- (62) Mao, Y.; Wen, S.; Chen, Y.; Zhang, F.; Panine, P.; Chan, T. W.; Zhang, L.; Liang, Y.; Liu, L. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2508.
- (63) Mittal, V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 906.
- (64) Mamodia, M. *Effect of Loading and Process Conditions on the Mechanical Behavior in SEBS Thermoplastic Elastomers (TPEs)*, University of Massachusetts, 2009.
- (65) Mamodia, M.; Lesser, A. J. Effect of Process Conditions on the Micro-Domain Structure and Mechanical Behavior in Cylindrical Block Copolymer Systems. *Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings*, 2007; Vol. 3, pp. 1772–1776.
- (66) Mamodia, M.; Panday, A.; Gido, S. P.; Lesser, A. J. Effect of Microdomain Structure and Process Conditions on the Mechanical Behavior of Cylindrical Block Copolymer Systems. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7320.
- (67) Zhang, R.; Deng, H.; Valenca, R.; Jin, J.; Fu, Q.; Bilotti, E.; Peijs, T. Strain Sensing Behaviour of Elastomeric Composite Films Containing Carbon Nanotubes under Cyclic Loading. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *74*, 1.
- (68) Shui, X.; Chung, D. D. L. A Piezoresistive Carbon Filament Polymer-Matrix Composite Strain Sensor. *Smart Mater. Struct.* **1996**, *5*, 243.
- (69) Rocha, J. G.; Paleo, A. J.; Hattum, F. W. J. van; Lanceros-Mendez, S. Polypropylene-Carbon Nanofiber Composites as Strain-Gauge Sensor. *IEEE Sens. J.* **2013**, *13*, 2603.
- (70) Boland, C. S.; Khan, U.; Ryan, G.; Barwich, S.; Charifou, R.; Harvey, A.; Backes, C.; Li, Z.; Ferreira, M. S.; Möbius, M. E.; et al. Sensitive Electromechanical Sensors Using Viscoelastic Graphene-Polymer Nanocomposites. *Science* **2016**, *354*, 1257.

5. Nanocompuestos grafeno/poliolefinas (iPP) y sistemas reforzados con fibra de carbono

5.1. Introducción

Las poliolefinas son los polímeros termoplásticos más empleados, siendo algunos de sus aspectos más atractivos su alta competitividad económica, su total reciclabilidad, la sostenibilidad de los procesos de polimerización y sus excelentes propiedades termomecánicas. Dichas cualidades convierten a la familia de las poliolefinas en materiales de gran consumo, representando el 49% de la demanda total de plásticos en la Unión Europea, como muestra la Figura 5.1.¹

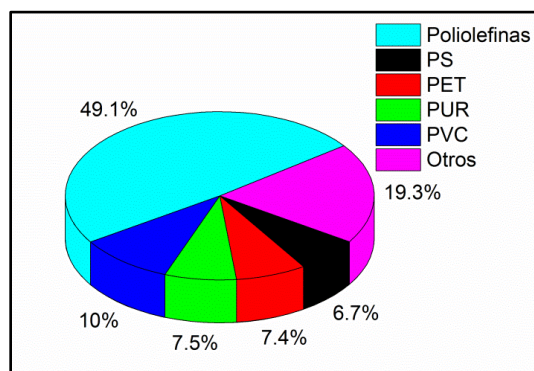


Figura 5.1. Demanda por tipo de plástico en Europa. (Fuente: Plastic Europe Market Research)

Dentro de este grupo de materiales destaca el polipropileno (PP), uno de los termoplásticos más vendidos del mundo, representando más del 25% de la demanda global de polímeros.² Gracias a la excelente relación entre sus prestaciones y su precio, el PP ha sustituido gradualmente a materiales como el vidrio, los metales y la madera, así como a otros polímeros de gran consumo como el ABS y PVC. Todo ello sumado a su baja densidad y facilidad de reciclado, lo convierten en un material con multitud de posibilidades y aplicaciones.

Uno de los mercados principales del PP es la industria de la automoción, ya que junto con el poliuretano y el PVC son los tres polímeros más empleados, constituyendo el 66% del material polimérico utilizado en el total del vehículo.³ En este sector cada vez son más las piezas metálicas que se sustituyen por compuestos de matriz polimérica, debido a la necesidad de reducir el peso total del vehículo, disminuyendo el consumo de combustibles fósiles y la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera. La fuerza motriz que impulsa a la industria de la automoción hacia la fabricación de vehículos más eficientes y menos contaminantes es el cumplimiento de las legislaciones europeas cada vez más restrictivas en cuanto a los niveles de contaminantes emitidos. El uso de automóviles supone un 12% del total de las emisiones de dióxido de carbono, CO₂, principal gas de efecto invernadero y, en consecuencia, la normativa vigente y las futuras son cada

vez más severas y restrictivas respecto a los niveles máximos de emisiones permitidos por parte de un automóvil. El objetivo marcado consiste en reducir las emisiones desde los 130 gramos de CO₂ por kilómetro permitidos en el 2015, a 95 gramos en el 2021, pretendiendo alcanzar una emisión máxima de 78 g de CO₂/km en el 2025.⁴ En este mismo sector, sería de gran utilidad el desarrollo de materiales poliméricos con conductividad eléctrica que permitan la sustitución de diversos componentes metálicos donde se requieren materiales conductores. En este sentido, es importante destacar que los niveles de conductividad eléctrica obtenidos en compuestos poliméricos son significativamente menores que en el caso de los metales. Sin embargo, esto no impide su uso en determinadas aplicaciones donde los valores de conductividad exigidos no son tan elevados. Por ejemplo, los compuestos poliméricos conductores serían de utilidad en el diseño de dispositivos de apantallamiento electromagnético, que protegen a los aparatos electrónicos presentes en el vehículo, o también podrían emplearse como disipadores de carga electrostática e incluso permitirían el desarrollo de vehículos modernos equipados con sensores integrados que permitan la detección de fallos durante el ciclo de operación del vehículo.⁵

El **objetivo general** de este capítulo es el **desarrollo de compuestos multifuncionales de polipropileno isotáctico (iPP) con posibilidades de aplicación en sectores como el de la automoción**. Para ello, se han definido tres **objetivos específicos**:

- Desarrollo de una estrategia de modificación covalente del grafeno con cadenas cortas de polipropileno, para posteriormente emplear este grafeno funcionalizado como refuerzo de la matriz de iPP. El objetivo es mejorar la dispersión del grafeno, así como la transferencia de propiedades desde el grafeno a la matriz, a través de la creación de interacciones supramoleculares no covalentes entre las cadenas poliméricas unidas al nanomaterial y las cadenas poliméricas de la fase amorfa del iPP, como se muestra en el esquema de la Figura 5.2.
- Preparación de nanocompuestos de iPP empleando como refuerzo el grafeno modificado y grafeno comercial sin modificar. El objetivo es investigar la influencia de la modificación química del grafeno en las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos.
- Preparación de compuestos poliméricos basados en iPP con refuerzo jerárquico, donde se combina tejido de fibra de carbono y grafeno. El objetivo es evaluar el efecto que ejerce la naturaleza y concentración del grafeno empleado, comercial o modificado, sobre la morfología y propiedades de los compuestos preparados, prestando especial atención a las propiedades

interlaminares que son las principales causantes de los fallos mecánicos en este tipo de sistemas.^{6,7}

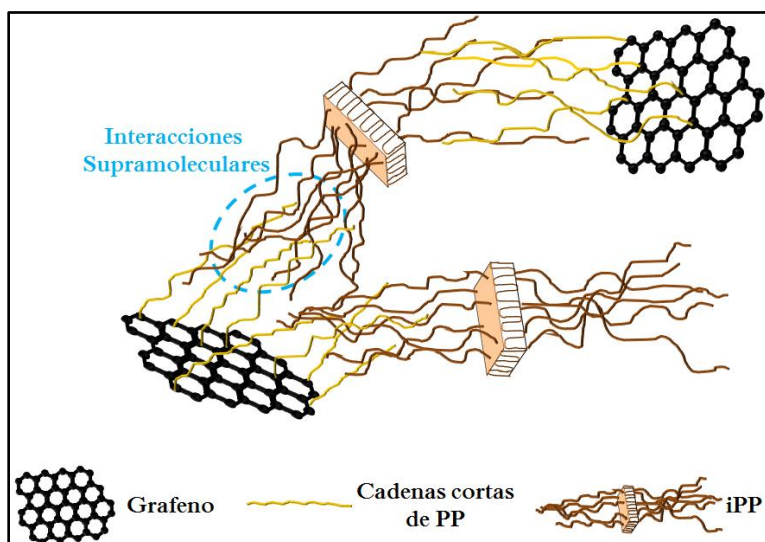


Figura 5.2. Esquema de las interacciones supramoleculares no covalentes entre las cadenas poliméricas ancladas a la superficie del grafeno y la matriz polimérica.

5.2. Estrategia de modificación covalente de grafeno con cadenas cortas de polipropileno

Para que las extraordinarias propiedades del grafeno puedan ser plenamente aprovechadas en los materiales nanocompuestos, es necesario alcanzar una buena dispersión de los mismos en el seno de la matriz polimérica. Sin embargo, este aspecto es de especial dificultad en el caso de emplear matrices poliméricas apolares, como el polipropileno, ya que las interacciones grafeno/polipropileno son muy débiles e incapaces de superar las fuerzas de atracción van der Waals establecidas entre las láminas de grafeno, dando lugar a la aglomeración de este.

Para favorecer su dispersión, aumentando la interacción matriz/grafeno, se han diseñado varias estrategias de modificación covalente del grafeno. Las estrategias desarrolladas inicialmente consistían en decorar la superficie del grafeno, o sus derivados (como el óxido de grafeno, GO), con moléculas orgánicas discretas o con cadenas alifáticas, para posteriormente emplear este grafeno funcionalizado como refuerzo en la matriz de polipropileno.⁸⁻¹³ La mayoría de estas estrategias hacen uso de la química de los grupos carboxilo o hidroxilo, por lo que emplean GO o GO reducido, rGO, como precursores. Por ejemplo, en el artículo de Qiu et al.¹¹ se modificó GO con

diisocianato de difenilmetano (MDI) que luego reacciona con grupos carboxílicos del ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) y el producto se empleó como refuerzo en la matriz de PP. Otro ejemplo de funcionalización de GO para ser empleado como refuerzo en PP es el llevado a cabo por Wang et al.,¹³ donde se modificó GO con dodecilamina a través de una reacción de amidación. En el caso de emplear GO como precursor de la reacción de modificación, este puede ser posteriormente reducido a través de distintas vías (térmica, química, microondas, etc.)¹⁴ para recuperar parte de las extraordinarias propiedades del grafeno. En el estudio de Yang et al.¹² se modificó la superficie del GO con cadenas alquílicas de distintas longitudes y se llevó a cabo la reducción del GO modificado mediante tratamiento con hidracina hidratada. Sin embargo, la incorporación de moléculas discretas a la superficie del grafeno para aumentar la interacción grafeno/polímero no es del todo efectiva, debido a las bajas interacciones físicas desarrolladas entre ambos componentes. Por ello hay trabajos, como el de Ryu et al.,⁹ donde además de la modificación covalente del GO con cadenas alifáticas, se emplea un agente compatibilizante como el polipropileno injertado con grupos anhídrido maléico (PP-MA), polímero ampliamente empleado como compatibilizante en sistemas PP/grafeno.¹⁵⁻¹⁸

Como alternativa a la modificación con moléculas discretas, surge la modificación covalente del grafeno con cadenas poliméricas cortas de estructura equivalente o similar y miscible con la matriz polimérica a reforzar. El parecido estructural entre el polímero anclado a la superficie del grafeno y la matriz polimérica garantiza una alta densidad de interacciones van der Waals entre ambos componentes. Como quedo descrito en el capítulo 1, a día de hoy existe una gran variedad de rutas de modificación química del grafeno con cadenas poliméricas. Particularmente en el caso del PP, muchas de estas rutas se basan en la polimerización *in situ* del PP empleando como plataforma de polimerización al grafeno¹⁹⁻²⁴ o bien se basan en reacciones químicas de unión covalente del grafeno a la cadena polimérica de polipropileno. Esta última metodología requiere de grupos funcionales reactivos, ya sean a lo largo de la cadena del PP o en su posición terminal, y por ello gran parte de los trabajos publicados emplean como reactivos GO o rGO y PP-MA²⁵⁻³⁰ o polipropileno injertado con grupos isocianato.^{31,32}

La gran novedad de la estrategia de modificación diseñada en esta tesis es que la reacción de modificación con cadenas cortas de PP-MA se lleva a cabo a través de una reacción directa entre el grafeno y los grupos anhídrido succínico disponibles en la cadena polimérica, evitando el empleo de GO o rGO, cuyo plano basal sp^2 presenta un mayor número de defectos y sus propiedades intrínsecas no alcanzan las extraordinarias propiedades del grafeno prístino. La ruta de modificación química diseñada se basa en la reacción de apertura de anhídridos cíclicos bajo condiciones de

reacción similares a las de una acilación Friedel-Craft.³³ La Figura 5.3 muestra el mecanismo de reacción. En primer lugar se produce la apertura del agente de acilación, es decir, del anhídrido succínico, en presencia del tricloruro de aluminio, AlCl_3 , que actúa como catalizador, generándose el catión acilo, estabilizado por resonancia. Este catión acilo es lo suficientemente electrófilo como para reaccionar con las láminas de grafeno, produciéndose la formación de un enlace covalente entre ambos componentes.

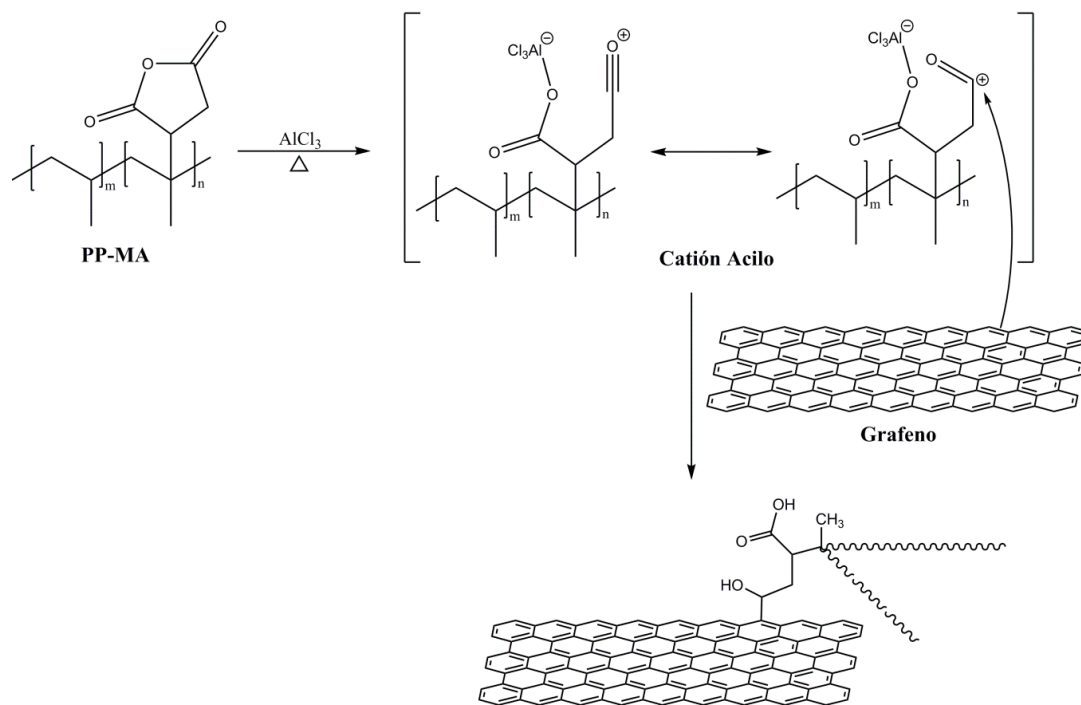


Figura 5.3. Mecanismo de reacción de acoplamiento entre el anhídrido succínico del PP-MA y el grafeno.

5.2.1. Sistema modelo con grafeno preparado por CVD y anhídrido succínico

Debido a la novedad de la reacción planteada y a la ausencia de literatura al respecto, se decidió realizar una reacción modelo empleando grafeno crecido por CVD (CVD-G) y anhídrido succínico como reactivos. El objetivo fue verificar que el grafeno prístino, libre de grupos funcionales oxigenados, es capaz de reaccionar con el anhídrido cíclico a través de la reacción de sustitución electrófila aromática propuesta en esta tesis.

5.2.1.1. Materiales

El CVD-G soportado sobre Si/SiO₂ fue suministrado por Graphenea, mientras que el anhídrido succínico (SA>99%) y el tricloruro de aluminio (AlCl₃) fueron proporcionados por Sigma-Aldrich y empleados directamente, sin necesidad de aplicar ningún tratamiento de purificación. Como medio de reacción se empleó ciclohexanona (Sigma-Aldrich) previamente destilada.

5.2.1.2. Procedimiento experimental

La modificación del CVD-G con iones acilo se llevó a cabo del siguiente modo: en primer lugar se preparó una disolución 20 mg·mL⁻¹ de anhídrido succínico en ciclohexanona, posteriormente se sumergió una oblea de 7 mm² de CVD-G depositado sobre Si/SiO₂ en la disolución y se añadieron 100 mg de AlCl₃. La mezcla se mantuvo a 60 °C durante 24h en ausencia de agitación para evitar la separación del grafeno del soporte de Si/SiO₂ y poder caracterizar el grafeno una vez modificado. La reacción modelo debe realizarse empleando condiciones suaves para preservar la integridad estructural de la lámina de grafeno, aunque ello implique alcanzar bajos porcentajes de modificación. Una vez transcurridas las 24h se extrajo la oblea de grafeno del medio de reacción y se lavó su superficie con abundante etanol y agua.

Por otro lado, también se llevó a cabo una reacción control, siguiendo el mismo protocolo experimental pero en ausencia del anhídrido succínico. Bajo estas condiciones de reacción no esperamos la formación de enlaces covalentes.

5.2.1.3. Resultados

La caracterización de la viabilidad de la reacción modelo se ha realizado mediante espectroscopia Raman. El CVD-G se caracteriza por tener una buena calidad estructural, presentando muy pocos defectos en el plano basal sp². Tras llevar a cabo la modificación covalente cabe esperar un aumento del número de defectos presentes en el grafeno, atribuidos al cambio de hibridación (de sp² a sp³) en aquellos átomos de carbono que han reaccionado.³⁴⁻³⁶ Dicho aumento en la cantidad de defectos puede ser monitorizado mediante espectroscopia Raman, ya que la banda D del grafeno (~1349 cm⁻¹) es muy sensible a la cantidad de defectos que el grafeno presenta en su estructura.³⁴ Considerando lo anteriormente expuesto, cabe esperar la aparición o el aumento de la intensidad de la banda D del grafeno CVD-G tras producirse la reacción de modificación. Tanto para el CVD-G de partida, como para su producto de reacción, mCVD-G, se han tomado un promedio de 20 espectros Raman en distintos puntos de la oblea. La Figura 5.4 muestra un espectro Raman representativo para cada una de estas muestras.

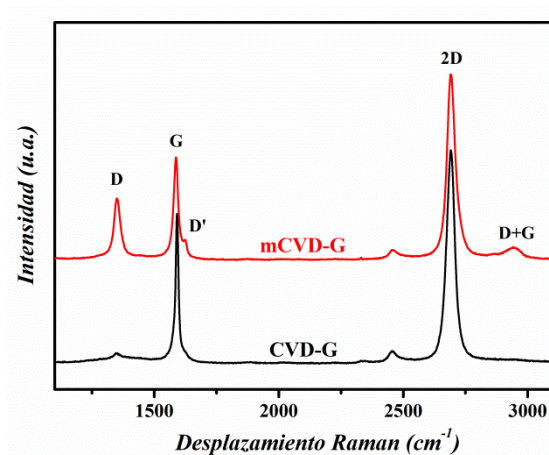


Figura 5.4. Caracterización Raman del CVD-G antes y después de la reacción de Friedel-Crafts con anhídrido succínico.

El espectro Raman para el CVD-G presenta una banda estrecha a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, asociada a la banda G del grafeno, atribuida a un fonón doblemente degenerado (iTO y LO) con simetría E_{2g} , y una banda intensa de segundo orden, denominada 2D a $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$.³⁷ Sin embargo, para la muestra mCVD-G se observó una distribución muy heterogénea de la modificación química, ya que dependiendo de la región de la oblea analizada se obtuvieron espectros muy similares a los del material de partida, CVD-G, o bien espectros que sugieren el éxito de la reacción de modificación del grafeno. En la Figura 5.4 se ha incluido un espectro tomado para el mCVD-G que difiere del espectro obtenido para el material de partida. En este espectro observamos una fuerte contribución de las bandas D y D' a $\sim 1349\text{ cm}^{-1}$ y 1624 cm^{-1} , respectivamente. La activación de estos modos de vibración puede atribuirse a un cambio en la hibridación de los carbonos de grafeno, debido a la unión covalente grafeno-ión acilo,³⁴ o bien al deterioro en la estructura del grafeno como consecuencia del protocolo de reacción seguido.³⁵ Con el fin de descartar este último factor, se llevó a cabo una reacción control en ausencia de anhídrido succínico. Los resultados Raman obtenidos para la muestra control indican que la relación de intensidades entre la banda D y G (I_D/I_G), indicativo de la cantidad de defectos presentes en el grafeno, es prácticamente idéntica a la observada para el CVD-G de partida. Estos resultados demuestran que la incorporación de nuevos defectos en la estructura cristalina del grafeno tras llevar a cabo la reacción de modificación se debe a la formación de un enlace covalente entre el grafeno y el ión acilo.

Por otro lado, aunque sería interesante cuantificar el grado de funcionalización alcanzado en los distintos puntos del mCVD-G, esto no es sencillo. Como alternativa, se evaluó la relación de intensidades I_D/I_G en distintos puntos del mCVD-G, que proporciona información cualitativa del

grado de funcionalización alcanzado y de su distribución a lo largo de la monocapa. Para ello, se llevó a cabo un mapeado Raman de una superficie de $30 \times 25 \mu\text{m}$ del mCVD-G, tomando espectros tanto en la dirección X como en la Y. Posteriormente, se deconvolucionaron las bandas D y G del grafeno para cada uno de los espectros obtenidos (realizando el ajuste a curvas Lorentzianas) y se empleó la relación de intensidades I_D/I_G para construir una imagen de la superficie del grafeno modificado, Figura 5.5. Esta imagen proporciona información acerca de la heterogeneidad y la distribución espacial de la modificación química, pues observamos distintas tonalidades a lo largo de la superficie, donde las zonas más oscuras se asocian a las menores relaciones I_D/I_G , y las rojas a las mayores relaciones de intensidad. En la Figura 5.5.B se incluyen espectros Raman obtenidos en una región de coloración roja y otra negra, I y II, respectivamente, zonas etiquetadas del mismo modo en la imagen obtenida en el mapeo.

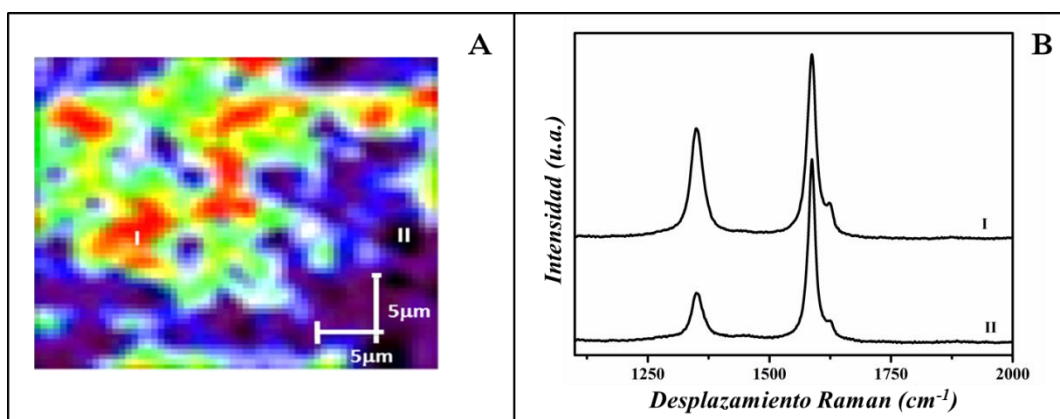


Figura 5.5. Imagen obtenida al representar la relación de intensidades I_D/I_G para una superficie de $30 \times 25 \mu\text{m}^2$ de la oblea del CVD-G tras llevar a cabo la reacción de modificación (A), espectros representativos de las zonas con coloración roja y negra, indicadas como I y II en la imagen A (B).

Estos resultados sugieren que el grado de modificación alcanzado es razonable en toda el área mapeada, a pesar de que la distribución de la funcionalización es heterogénea.

5.2.2. Modificación de grafeno comercial con PP-MA

Después de confirmar que el ión acilo puede ser acoplado con éxito a la superficie del grafeno CVD, se llevó a cabo la reacción de modificación del grafeno comercial AvanG, para posteriormente ser empleado como refuerzo en la matriz polimérica.

5.2.2.1. *Materiales*

El grafeno empleado es el proporcionado por Avanzare Nanotechnology (av-40-1-2.5), denominado como AvanG en esta tesis. Sus características quedan descritas en el capítulo 3. Como precursor polimérico hemos empleado el PP-MA suministrado por Sigma-Aldrich, de $M_w = 9.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y con un contenido en peso de grupos anhídrido maléico entre el 8 y el 10 % en peso. El tricloruro de aluminio (AlCl_3) fue proporcionado por Sigma-Aldrich. Por último, como medio de reacción se empleó xileno (mezcla de isómeros) proporcionado por Panreac, y N-metil-2-pirrolidona (NMP) anhidra suministrada por Sigma-Aldrich. Ambos disolventes se emplearon directamente sin necesidad de aplicar ningún tratamiento de purificación.

5.2.2.2. *Procedimiento experimental*

La reacción de modificación del AvanG con PP-MA se ha llevado a cabo del siguiente modo: en primer lugar se disolvió el polímero en xileno caliente (110°C). Una vez disuelto se añadió a la disolución una suspensión del grafeno en NMP, cuya preparación requirió de la aplicación de ultrasonidos durante 15 minutos empleando una punta de ultrasonidos Hielscher DRUP400S (potencia máxima de 400 W y frecuencia máxima de 24 kHz), empleando un ciclo constante y una amplitud del 40%. A continuación, se añadió el catalizador, AlCl_3 , al medio de reacción y la mezcla se dejó reaccionar bajo agitación vigorosa a 110°C durante 12h. Una vez transcurrido este tiempo, se filtró el producto de reacción en caliente empleando un sistema de filtrado operando bajo condiciones de vacío. El producto obtenido se lavó con xileno caliente, para disolver todo el polímero que no ha reaccionado, seguido de un lavado exhaustivo con agua desionizada caliente a reflujo (100°C) durante 24h. Por último, se lavó con etanol para facilitar su secado.

La etapa de lavado con agua caliente es crucial a fin de eliminar el AlCl_3 del producto de reacción.³⁸ La Figura 5.6 muestra los espectros FTIR del AlCl_3 y del producto de reacción lavado en el propio sistema de filtrado empleando agua a temperatura ambiente, producto-Lav-F, o mediante lavado a reflujo de agua, producto-Lav-R. El espectro del AlCl_3 muestra una banda intensa a 1638 cm^{-1} , banda también presente en el producto de reacción lavado en el sistema de filtrado con agua a temperatura ambiente, quedando demostrado que el lavado no es lo suficientemente efectivo en la eliminación del AlCl_3 del medio. En contraste, el espectro obtenido para el producto lavado con agua a reflujo no muestra la banda atribuida al catalizador. La eliminación del AlCl_3 del grafeno funcionalizado es crucial, ya que este va a ser empleado como carga en la matriz polimérica de iPP, y podría repercutir sobre las propiedades finales de los nanocompuestos preparados. Finalmente, el

producto se secó a vacío durante 48h, aumentando progresivamente la temperatura desde 60 °C hasta 100 °C.

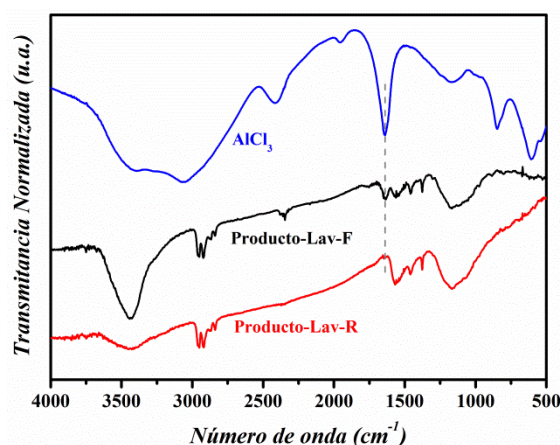


Figura 5.6. Espectro FTIR obtenido para el AlCl_3 y para el producto de reacción lavado siguiendo protocolos diferentes.

Esta reacción se ha llevado a cabo empleando un exceso de polímero, dando lugar al producto denominado PP-MA-g-G, con el fin de monitorizar la apertura de los anhídridos cíclicos, y empleando un exceso de grafeno, producto denominado G-PP, que será empleado como carga de la matriz polimérica. En la preparación de PP-MA-g-G se emplearon 50 mg AvanG, 2 g PP-MA (0,18 de MA) y 300 mg de AlCl_3 ; mientras que en la preparación del G-PP se mezclaron 0,8 g AvanG, 0,4 g PP-MA (0,036 mg MA) y 0,8 mg AlCl_3 .

5.2.2.3. Resultados

El grafeno funcionalizado se caracterizó mediante FTIR, TGA, SEM y se ha medido su conductividad eléctrica.

En primer lugar, se van a analizar los resultados de espectroscopia infrarroja obtenidos para el grafeno funcionalizado en presencia de grandes cantidades de polímero (PP-MA-g-G). La Figura 5.7 muestra los espectros FTIR del PP-MA de partida y del producto de reacción PP-MA-g-G. Se observan claras diferencias entre ambos en la región asociada a las señales de los grupos carbonilo, entre 1850 y 1550 cm^{-1} .

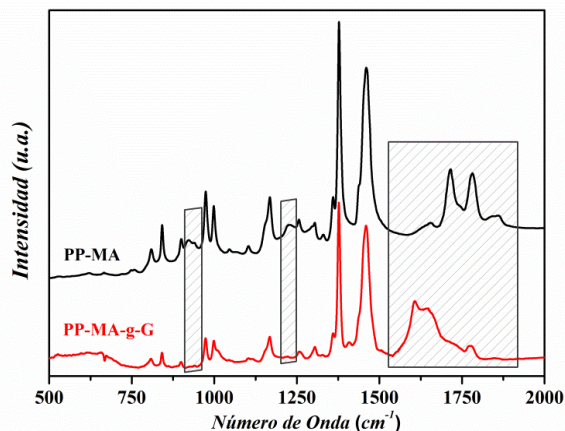


Figura 5.7. Espectro infrarrojo del PP-MA de partida y del producto de la reacción PP-MA-g-G.

El polímero antes de reaccionar con el grafeno, PP-MA de partida, presenta las bandas vibracionales características de los anhídridos cíclicos: i) a 1850 cm^{-1} y 1782 cm^{-1} se observan las bandas asociadas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del grupo carbonilo, ii) a 1714 cm^{-1} la vibración de tensión del grupo éster y iii) las bandas de menor intensidad a $\sim 1225\text{ cm}^{-1}$ y 930 cm^{-1} relacionadas con la vibración del enlace C-O-C del anhídrido. Además, también se observa una banda de intensidad débil centrada a 1655 cm^{-1} , asociada a las vibraciones de tensión del carbonilo de los grupos ácidos carboxílicos, resultantes del proceso de hidrólisis sufrido por algunos grupos anhídrido.³⁹⁻⁴² Después de reaccionar con el AvanG, se observa que en el PP-MA-g-G la banda centrada a 1655 cm^{-1} es mucho más intensa que en el caso del PP-MA y, además, se observa la desaparición de las bandas asociadas a las vibraciones de los grupos anhídrido maléico. Todo ello indica que la reacción de acoplamiento entre el grafeno y el PP-MA transcurre a través de una reacción de apertura de anhídridos cíclicos.

El espectro FTIR del producto de reacción obtenido al emplear un exceso de grafeno, G-PP, incluido en la Figura 5.6, permite verificar la presencia de PP junto con el grafeno, pero no permite visualizar la banda a 1655 cm^{-1} , relacionada con la vibración del nuevo grupo —COO— formado tras la reacción de unión covalente entre el ión acilo y el grafeno. Esto se debe a que, en el caso de G-PP, el porcentaje en peso de polímero presente junto al grafeno es del 23% en peso, calculado mediante TGA en atmósfera de nitrógeno, Figura 5.8. En consecuencia, la fracción de grupos carboxilos presentes en el G-PP, resultantes de la reacción de acoplamiento entre ambos componentes, está por debajo del límite de detección de la espectroscopia FTIR.

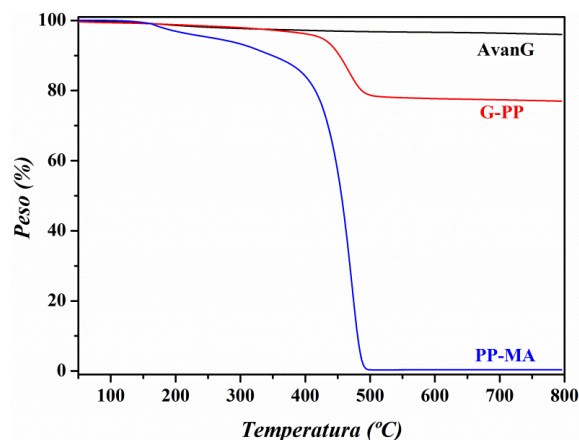


Figura 5.8. Curvas integrales de estabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno para AvanG, PP-MA y el producto de la reacción de acoplamiento de ambos, G-PP.

La Figura 5.8 demuestra que el AvanG es estable en todo el intervalo de temperatura estudiado, mientras que el PP-MA descompone por completo una vez superados los 500°C. Por tanto, la determinación de la composición del producto de reacción G-PP es muy simple, ya que el residuo del 77% observado a 700°C, se corresponde con el contenido en grafeno, siendo el contenido en polímero igual al 23% en peso. Por otra parte, se ha medido la conductividad eléctrica del G-PP, y se ha observado una disminución del 56% tras llevar a cabo la reacción de modificación, variando de 137 S/cm en el AvanG a 60 S/cm. Esta disminución en el valor de la conductividad puede deberse a la generación de nuevos defectos a lo largo de la red del grafeno, como consecuencia de la modificación covalente de este, combinado con la presencia de polímero que recubre la superficie del grafeno e impide los saltos electrónicos entre sus láminas. Pese a la disminución en la conductividad eléctrica del G-PP respecto al AvanG, el G-PP puede emplearse como carga en matrices poliméricas aislantes con el fin de generar nanocompuestos multifuncionales con conductividad eléctrica.

5.3. Preparación de nanocompuestos

Se han desarrollado nanocompuestos de iPP con grafeno (AvanG) y grafeno modificado con cadenas cortas de polipropileno (G-PP), descrito en el apartado 5.2.2. La preparación se ha llevado a cabo aplicando dos etapas de mezclado, la primera en disolución y la segunda en el estado fundido.

En la primera etapa se disolvió la cantidad necesaria de iPP en xileno caliente, siendo necesario calentar a 110 °C. Una vez disuelto el polímero, se adicionó el volumen requerido de una suspensión de concentración 3 mg·mL⁻¹ de AvanG o G-PP en NMP, cuya preparación requiere de la aplicación de ultrasonidos durante 15 minutos (potencia máxima de 400 W y frecuencia máxima de 24 kHz), empleando un ciclo constante y una amplitud del 40 %. La mezcla polímero/nanocarga se mantuvo a 110 °C durante 1h con agitación vigorosa. Transcurrido este tiempo, se precipitó el polímero en etanol y se dejó decantar durante 12h. A continuación, se filtró la mezcla a vacío y se lavó varias veces con etanol, para eliminar todos los restos de xileno y NMP de la mezcla. Por último, el producto se secó a vacío durante 48h, aumentando progresivamente la temperatura desde 60 °C hasta 120 °C. Una vez preparada la pre-mezcla, se llevó a cabo una segunda etapa de mezclado en el fundido, empleando una mini-extrusora de doble usillo operando a 210 °C, con una velocidad de mezclado de 100 rpm y un tiempo de mezclado de 5 minutos. El polímero utilizado como matriz se procesó en las mismas condiciones para poder compararlo con los nanocompuestos. Posteriormente, se prepararon películas de dimensiones 8×8 cm² y espesor de 500 μm, tanto de los nanocompuestos como del iPP, mediante calentamiento a 210 °C a distintas presiones (6 min a 0 bar, 5 min a 25 bar y 5 min a 60 bar), seguido de un enfriamiento rápido entre placas de aluminio refrigeradas, aplicando una presión de 100 bar durante 2 min.

Para evaluar el efecto que ejerce el tipo y concentración de grafeno incorporado a la matriz, con o sin funcionalización, sobre la morfología y propiedades de los materiales desarrollados, se ha procurado preparar nanocompuestos con un contenido de grafeno equivalente para poder establecer comparativas. La Tabla 5.1 muestra la nomenclatura y composición de los nanocompuestos, su contenido real en grafeno, determinado por TGA en atmósfera de nitrógeno, y el porcentaje en volumen de grafeno incorporado en la matriz polimérica. El cálculo de esta última variable se ha llevado a cabo aplicando la regla de mezclas y considerando las densidades 0,905, 2,2 y 0,934 g/cm³ para el iPP, AvanG y PP-MA, respectivamente. Además, en el caso de emplear G-PP como carga también es necesario tener en cuenta su composición (77% AvanG y 23% PP-MA).

Tabla 5.1. Composición final de cada uno de los nanocompuestos de iPP estudiados en este trabajo.

Tipo de Nanorefuerzo	Nanocompuesto	% peso grafeno*	% vol. grafeno
AvanG	G/iPP _{0,9}	2,2	0,9
AvanG	G/iPP _{1,6}	3,9	1,6
AvanG	G/iPP _{1,9}	4,6	1,9
AvanG	G/iPP _{2,6}	6,1	2,6
G-PP	G-PP/iPP _{0,8}	2,0	0,8
G-PP	G-PP/iPP _{1,5}	3,6	1,5
G-PP	G-PP/iPP _{1,9}	4,6	1,9

* Determinado a partir del residuo obtenido a 800 °C al realizar el análisis termogravimétrico en atmósfera de N₂.

5.4. Morfología y propiedades de los nanocompuestos

Se ha analizado el efecto que tiene la incorporación del grafeno funcionalizado o sin funcionalizar sobre la morfología y la estabilidad térmica de los nanocompuestos preparados. Además, se ha estudiado la influencia de la nanocarga sobre los procesos de fusión y cristalización, parámetros de especial importancia a la hora de determinar las condiciones de procesado y aplicación de estos materiales. Por otro lado, también se han examinado los posibles cambios en el proceso de cristalización del sistema polimérico tras la incorporación de la carga, incluido el desarrollo de polimorfos. Por último, se han evaluado las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos. Además, se ha estudiado el proceso de transferencia de carga desde la matriz polimérica al grafeno a partir del análisis de la micromecánica interfacial, empleando la técnica de espectroscopia Raman acoplada a ensayos de flexión, tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.7.3 del capítulo 3. Esta técnica permite evaluar la interfase carga/polímero y el efecto de la modificación química en la mejora de la afinidad entre el grafeno y el iPP.

5.4.1. Estructura cristalina

El iPP es un polímero semicristalino y, por tanto, sus propiedades en estado sólido vienen determinadas por la estructura y grado de orden tridimensional, el tamaño y distribución de las laminillas formadas, así como su ordenación en una superestructura o morfología determinada y la magnitud de las regiones interfaciales. Desde el punto de vista estructural, el iPP puede presentar

cuatro formas cristalinas: la fase α o monoclnica, la fase β o trigonal, la fase γ u ortorrmbica y la fase esmctica o subenfriada, siendo la fase α la ms estable termodinamicamente y, por tanto la que se obtiene en condiciones normales de procesado.^{43,44} Mediante difraccin de rayos X a ngulos altos se puede determinar el tipo o tipos de estructuras cristalinas presentes en los materiales y se puede analizar si la incorporacin de la carga afecta a la formacin de polimorfos.

En la Figura 5.9 se incluyen los difractogramas obtenidos para el iPP y los nanocompuestos. Estos difractogramas muestran que en todos los casos el iPP cristaliza en su forma cristalina α o monoclnica, segn se observa por sus reflexiones caractersticas en WAXS, que aparecen a valores 2θ de $13,9^\circ$, $16,7^\circ$, $18,3^\circ$, $21,0^\circ$ y $21,6^\circ$, correspondientes a los planos cristalinos (110), (040), (130), (111) y (-131), respectivamente.⁴⁴ Los resultados indican que la incorporacin de AvanG o G-PP no contribuye al desarrollo de nuevas estructuras cristalinas, es decir, de polimorfos.

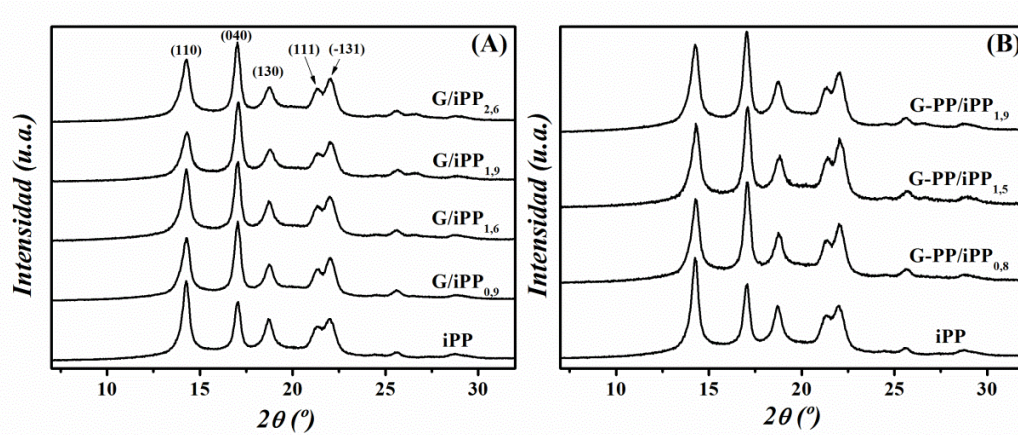


Figura 5.9. Difractogramas obtenidos para el iPP y los nanocompuestos empleando AvanG como carga (A) o G-PP (B).

5.4.2. Morfología

Con el fin de determinar el grado de dispersin de la carga en la matriz polimrica y de analizar el efecto producido por la modificacin qumica del grafeno sobre la presencia de aglomerados, se estudiaron mediante microscopias SEM y TEM todas las muestras enumeradas en la Tabla 5.1.

La Figura 5.10 muestra las imgenes SEM de las superficies crio-fracturadas de los nanocompuestos con AvanG como carga y del iPP. Esta tcnica permite diferenciar claramente las regiones grficas de las polimricas, debido a la diferencia de contraste entre el grafeno (gris

claro) y la matriz polimérica (gris oscuro). Comparando las imágenes obtenidas para los materiales con distinto contenido en grafeno (Figura 5.10.B-E) se observa la presencia de grandes aglomerados de grafeno, señalados con elipses amarillas, incluso para la muestra con el menor contenido (0,9% vol., Figura 5.10.B). A medida que aumenta la cantidad de grafeno incorporado a la matriz, estos aglomerados son de mayores dimensiones y más abundantes.

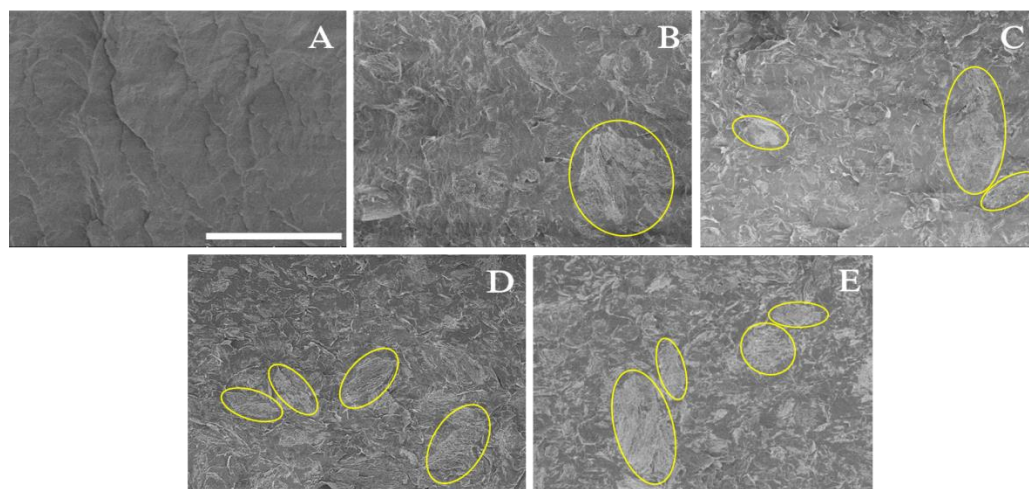


Figura 5.10. Imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas de las muestras: iPP (A), G/iPP_{0,9} (B), G/iPP_{1,6} (C), G/iPP_{1,9} (D) y G/iPP_{2,6} (E). La escala incluida en (A) es de 50 μm y se aplica para todas las imágenes.

Por otra parte, la modificación covalente del grafeno con cadenas poliméricas favorece de forma significativa la dispersión de la carga en el iPP, tal y como se muestra en la Figura 5.11, donde se comparan las imágenes obtenidas a los mismos aumentos para los nanocompuestos preparados con un contenido similar de AvanG o G-PP. Independientemente del tipo de carga empleada, se observa la presencia de aglomerados, señalados con flechas amarillas. Sin embargo, cabe destacar que, indistintamente del contenido en grafeno, la dispersión es siempre más uniforme y los aglomerados son significativamente más pequeños en el caso de emplear G-PP como carga. Esta mejora en la dispersión con el grafeno modificado se observa especialmente al comparar las imágenes obtenidas para las muestras con menor contenido de grafeno (Figura 5.11 A y B). En la imagen A, preparada con AvanG, se observan aglomerados grandes, alcanzando dimensiones de $\sim 30 \mu\text{m}$, mientras que en la imagen B los aglomerados son mucho más finos y pequeños, alcanzando dimensiones máximas de $\sim 13 \mu\text{m}$. Con el fin de comprobar que esta mejora en la dispersión del G-PP no se limita únicamente a bajos contenidos de grafeno, se incluyen también las imágenes SEM de los nanocompuestos G/iPP_{1,9} y G-PP/iPP_{1,9}, Figura 5.11. C y D, respectivamente. Aunque ambas

muestras presentan un contenido en grafeno igual al 1,9% en volumen, se observa una distribución mucho más homogénea y uniforme con el grafeno funcionalizado. Hay que señalar que la muestra G-PP/iPP_{1,9} no está exenta de aglomerados, sin embargo, éstos son de menor tamaño que los presentes en la muestra G/iPP_{1,9}.

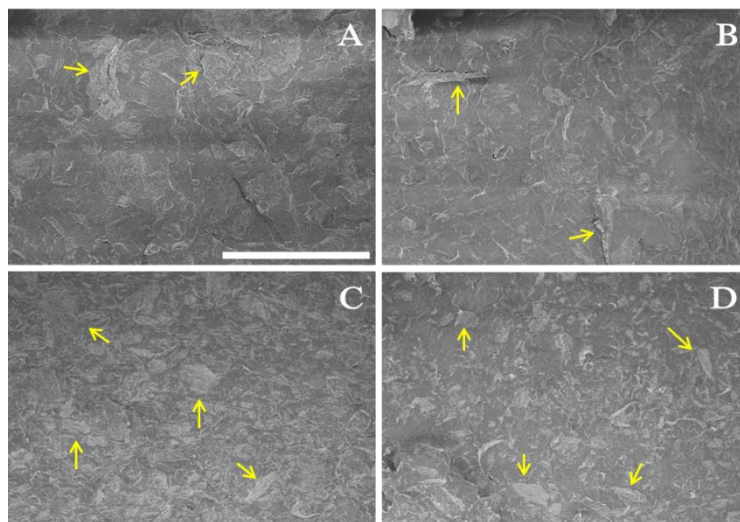


Figura 5.11. Imágenes SEM de las muestras: G/iPP_{0,9} (A), G-PP/iPP_{0,8} (B), G/iPP_{1,9} (C) y G-PP/iPP_{1,9} (D). La escala incluida en (A) es de 100 μm y se aplica a todas las imágenes.

Para obtener información adicional sobre la distribución de láminas de grafeno en los nanocompuestos se utilizó la microscopía TEM. La Figura 5.12 muestra las imágenes TEM tomadas a los mismos aumentos para nanocompuestos con un aumento en composición en AvanG (A-C) y para el nanocompuesto con mayor contenido en G-PP (D). Se observa que el aumento en la carga no afecta de forma significativa a la distribución del AvanG, Figura 5.12 A-C. En estas imágenes se observa que las láminas de grafeno se encuentran parcialmente dispersas a lo largo de la matriz, aunque muestran cierta tendencia a aglomerarse, como consecuencia de las débiles interacciones grafeno/polipropileno. En contraposición, la incorporación del G-PP favorece la dispersión de la carga, siendo muy notorio este efecto al analizar la Figura 5.12 D, donde se observa que el grafeno se encuentra finamente distribuido a lo largo de toda la matriz polimérica, pese a la elevada carga de grafeno incorporada. Además, los pocos aglomerados apreciables en la imagen son considerablemente más finos que los presentes en la muestra con menor contenido en grafeno del tipo AvanG. Estos resultados indican que el grado de dispersión del grafeno funcionalizado es significativamente superior al del grafeno sin modificar, y sugieren que el grado de interacción

establecido entre el grafeno y la matriz es significativamente superior cuando el grafeno contiene cadenas cortas de PP.

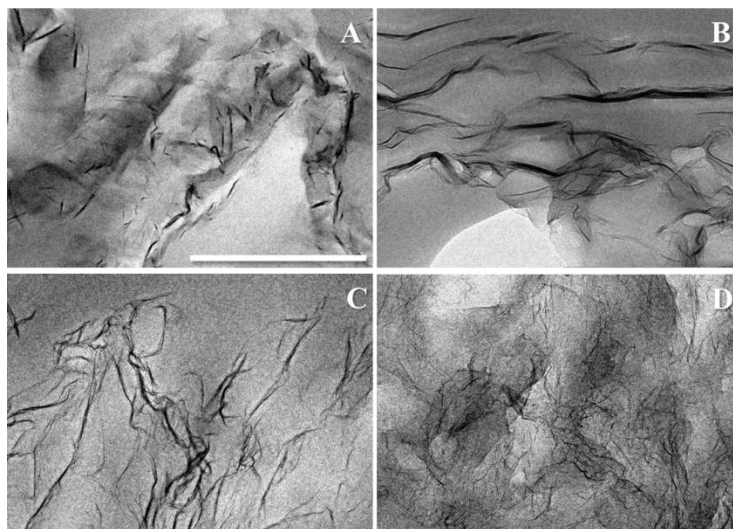


Figura 5.12. Imágenes TEM de secciones finas (< 50 nm) cortadas con ultra-crio microtomo de las muestras: G/iPP_{0,9} (A), G/iPP_{1,6} (B), G/iPP_{2,6} (C) y G-PP/iPP_{1,9} (D). La escala mostrada en la imagen (A) es de 500 nm y se aplica a todas las imágenes.

Los resultados obtenidos mediante ambas microscopias, SEM y TEM, apuntan en la misma dirección, confirmando la mejora en la dispersión de la carga debido a la funcionalización química con cadenas poliméricas cortas. Esta mejora en la dispersión es de esperar que se refleje en las propiedades macroscópicas de los nanocompuestos.

5.4.3. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los nanocompuestos con respecto a la del polímero se evaluó mediante análisis termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno y en atmósfera de aire. Al igual que para los nanocompuestos de SEBS, se han seleccionado como parámetros para la evaluación de la estabilidad térmica la $T_{5\%}$ y $T_{máx}$. En la Tabla 5.2 se muestran las temperaturas de degradación correspondientes a cada muestra en función de la atmósfera empleada.

Como se aprecia al observar los valores de la Tabla 5.2, la estabilidad térmica de los nanocompuestos depende del tipo de atmósfera empleada, inerte u oxidativa. En la Figura 5.13 se presentan las curvas integrales y diferenciales para todas las muestras obtenidas bajo atmósfera de nitrógeno.

Tabla 5.2. Parámetros característicos de estabilidad térmica del iPP y de sus nanocompuestos preparados con grafeno y grafeno modificado en atmósfera de nitrógeno y de aire.

Muestra	Nitrógeno		Aire	
	T _{5%} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{5%} (°C)	T _{máx2} (°C)
iPP	407	471	255	352
G/iPP _{0,9}	412	475	291	393
G/iPP _{1,6}	438	480	288	394
G/iPP _{1,9}	434	477	297	400
G/iPP _{2,6}	377	476	291	394
G-PP/iPP _{0,8}	430	477	283	382
G-PP/iPP _{1,5}	433	480	293	391
G-PP/iPP _{1,9}	444	484	307	411

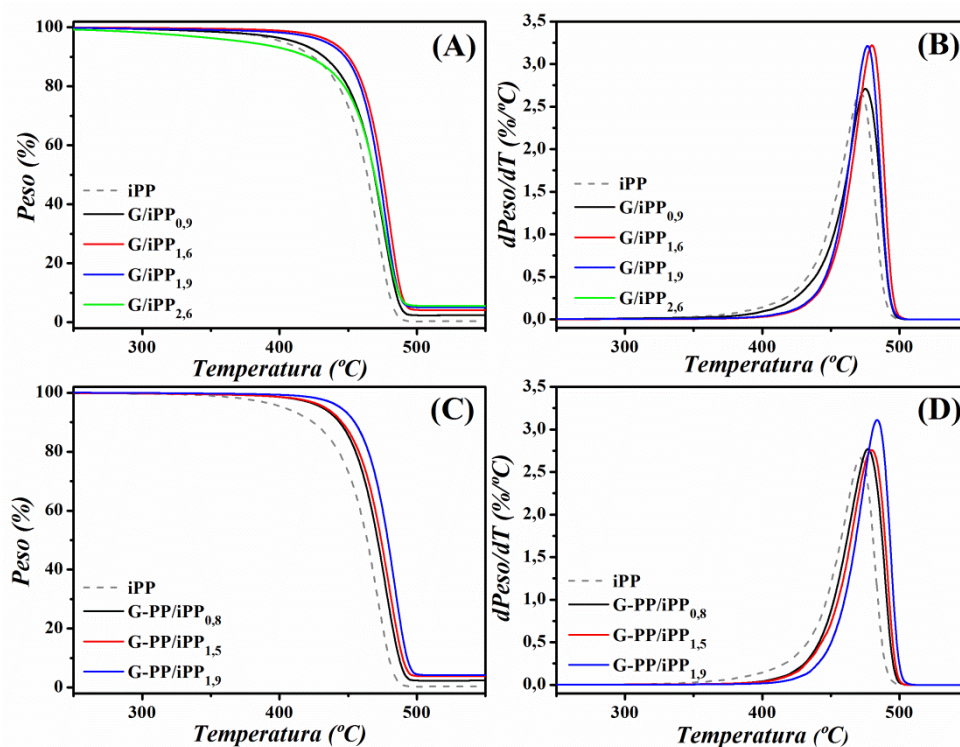


Figura 5.13. Curvas integrales (A y C) y curvas diferenciales (B y D) de estabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno para los nanocompuestos G/iPP (A y B) y para los nanocompuestos G-PP/iPP (C y D).

Las curvas termogravimétricas indican que, independientemente del tipo de carga empleada (AvanG o G-PP), el mecanismo de descomposición transcurre a través de una única etapa. La

degradación del iPP tiene lugar predominantemente a través de la escisión aleatoria de las cadenas poliméricas seguido de un proceso de transferencia radicalaria.⁴⁵ Al comparar los valores de $T_{5\%}$, se observa que la incorporación de AvanG o G-PP origina una estabilización térmica de la matriz polimérica, que alcanza un valor límite cuando la cantidad del nanorefuerzo incorporado es del 2% en volumen. En el caso de los nanocompuestos G/iPP_{1,9} y G-PP/iPP_{1,9} se observó un aumento de la $T_{5\%}$ de 27 y 37°C, respectivamente. En cuanto a la temperatura de máxima velocidad de degradación, se observa una tendencia similar a la observada para la $T_{5\%}$. La estabilización térmica se debe al efecto barrera generado por las nanopartículas.^{46,47}

En el caso particular del nanocompuestos preparado empleando altas concentraciones de grafeno comercial, G/iPP_{2,6}, se observa una disminución de 30 °C en la temperatura inicial de descomposición respecto al iPP. Este comportamiento se atribuye a la peor dispersión del grafeno, especialmente a altas concentraciones, donde el tamaño y la cantidad de agregados de grafeno a lo largo de la matriz polimérica son mucho mayores y el efecto barrera es menos efectivo. En contraste, la muestra preparada con el mayor contenido de G-PP, G-PP/iPP_{1,9}, es la muestra que presenta una mayor estabilidad térmica. Esto se debe a la uniforme y homogénea dispersión del G-PP y a la mejor interacción de este con la matriz polimérica, aumentando la energía de activación del proceso de degradación y retrasando su descomposición.⁴⁸ Además, el análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno permite estimar el contenido en grafeno en cada muestra, que es equivalente al % peso del residuo a 800 °C, ya que a esta temperatura el polímero ha degradado por completo, mientras que el grafeno permanece estable (Tabla 5.1).

Al comparar los parámetros $T_{5\%}$ y $T_{\text{máx}}$ (Tabla 5.2) para cada muestra en ambas atmósferas, observamos que en todos los casos la estabilidad térmica es inferior al realizar los ensayos en atmósfera de aire. Esto se debe al proceso termo-oxidativo que sufre la matriz de iPP bajo atmósfera de aire u oxígeno, que acelera el proceso de degradación de las cadenas poliméricas.⁴⁹ El efecto producido por la incorporación de grafeno, modificado o sin modificar, sobre la estabilidad térmica del nanocompuesto en atmósfera de aire sigue la misma tendencia que en atmósfera de nitrógeno, es decir, aumenta con la incorporación de la nanocarga, siendo más marcado en el caso del G-PP. Para las muestras G/iPP_{1,9} y G-PP/iPP_{1,9} observamos un aumento en la $T_{5\%}$ de 42 y 52 °C, respectivamente. De nuevo, el efecto de estabilización térmica observado se atribuye al efecto barrera ejercido por la nanopartículas. Dicho efecto barrera contribuye de dos modos: por un lado, retrasa la difusión del oxígeno en los nanocompuestos y por otro lado dificulta la salida de los volátiles generados durante el proceso de degradación de la matriz.⁴⁹

En la Figura 5.14 se presentan las curvas termogravimétricas integrales y diferenciales para todas las muestras en atmósfera de aire.

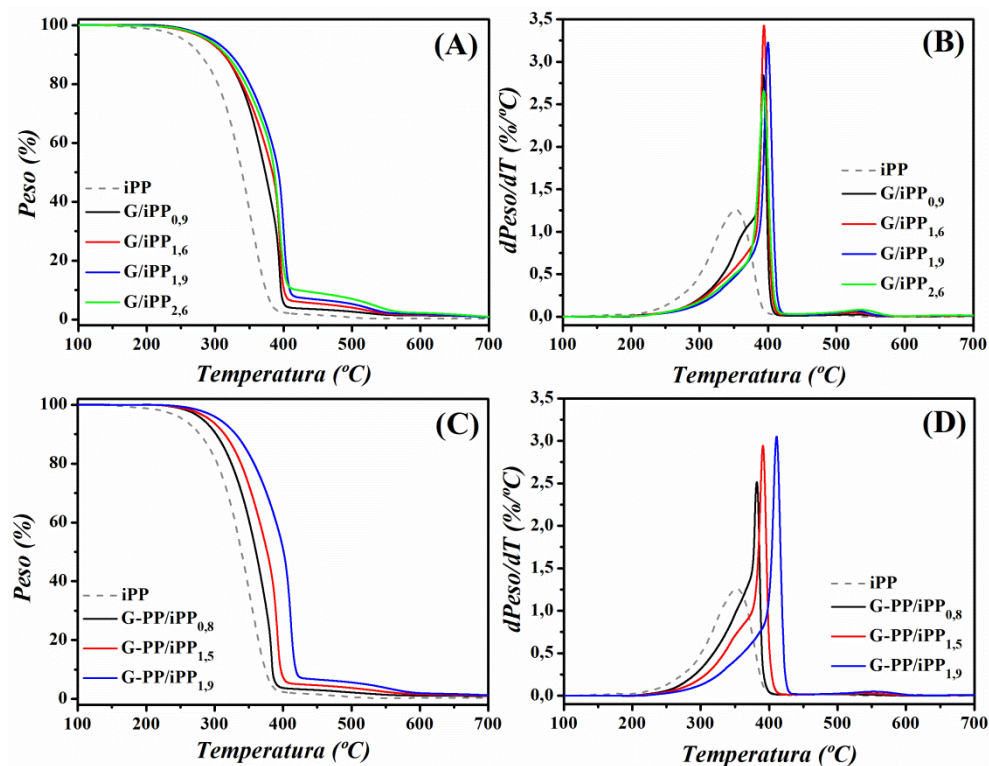


Figura 5.14. Curvas integrales (A y C) y curvas diferenciales (B y D) de estabilidad térmica en atmósfera de aire para los nanocompuestos G/iPP (A y B) G-PP/iPP (C y D).

Los resultados muestran que el proceso de descomposición difiere en los nanocompuestos respecto al iPP. Como se puede ver, la descomposición del iPP tiene lugar a través de una única etapa de descomposición, atribuida al proceso de termo-oxidación mencionado anteriormente. Sin embargo, la incorporación del G o G-PP cambia la forma de la curva termogravimétrica de los nanocompuestos, distinguiéndose dos etapas diferentes. En la primera etapa, comprendida entre 270 y 375 °C se produce una pérdida de peso en torno al 40%, mientras que en la segunda etapa se acelera el proceso de descomposición y se produce la combustión completa de las cadenas poliméricas. Un comportamiento similar se ha observado previamente para nanocompuestos de iPP con nanotubos de carbono, donde se observa una aceleración abrupta de la degradación de las cadenas una vez alcanzados los 450 °C.⁵⁰ Este comportamiento se atribuye al deterioro de la red de los nanotubos en la matriz polimérica al alcanzar una temperatura determinada, que inhibe el efecto

barrera y acelera la degradación de la matriz. Los resultados obtenidos en nuestros nanocompuestos sugieren que tanto el AvanG como el G-PP ejercen un efecto barrera efectivo hasta los 375 °C.

5.4.4. Comportamiento térmico

Las propiedades de los polímeros semicristalinos se encuentran estrechamente relacionadas con sus características morfológicas y microestructurales, ambas dependientes del mecanismo y velocidad de cristalización del material. En este apartado, se analiza el comportamiento térmico utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) para investigar los procesos de cristalización y fusión en condiciones dinámicas, tal y como se ha descrito en el capítulo 3. La Figura 5.15 muestra los termogramas correspondientes al enfriamiento desde el fundido y posterior calentamiento para el iPP y sus nanocompuestos. En la Tabla 5.3 se recogen los parámetros térmicos obtenidos de los termogramas incluyendo el grado de cristalinidad calculado en el barrido de enfriamiento.

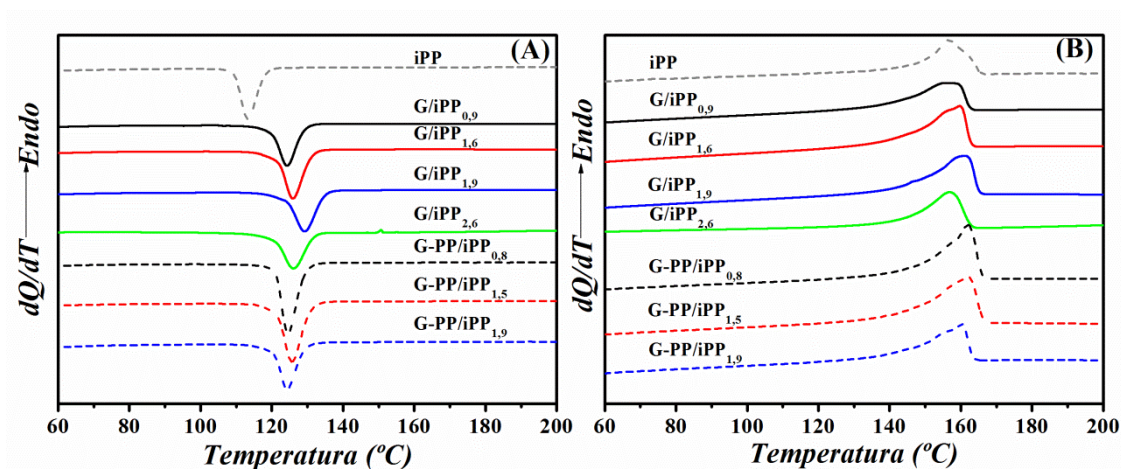


Figura 5.15. Termogramas correspondientes al enfriamiento desde el fundido (A) y posterior calentamiento (B) a 10 °C/min para el iPP y sus nanocompuestos.

Los resultados obtenidos muestran un claro efecto nucleante por parte del grafeno, ya sea AvanG o G-PP, observándose un aumento en la temperatura de cristalización de aproximadamente 10 °C con la incorporación de un 0,9 % vol. de grafeno. Sin embargo, la incorporación de AvanG o G-PP no genera cambios significativos en la cristalinidad del polipropileno en los nanocompuestos, salvo para la muestra G/iPP_{2,6}, donde se observa una disminución del 5%, ver Tabla 5.3. Esta disminución en la cristalinidad se asocia al confinamiento de las cadenas debido a la alta cantidad

de grafeno incorporada a la matriz, que limita el movimiento de las cadenas poliméricas y dificulta la cristalización.

Además, se ha cuantificado la eficiencia de nucleación (EN) ejercida tanto por el AvanG como por el G-PP sobre la matriz de iPP. Para ello se empleó la metodología propuesta por Lotz *et al.*,⁵¹ basada en la comparación de las temperaturas de cristalización con la del sistema auto-nucleado. En el iPP auto-nucleado, la cristalización tiene lugar en presencia de entidades cristalinas de iPP, que se consideran los agentes de nucleación más efectivo de todos, ya que su concentración, distribución e interacción núcleo/matriz es ideal.⁵²⁻⁵⁵ El cálculo de la EN se lleva a cabo aplicando la ecuación 5.1 y los resultados obtenidos se han incluido en la Tabla 5.3.

$$EN = 100 * \frac{(T_c - T_{c1})}{(T_{c2máx} - T_{c1})} \quad (5.1)$$

donde $T_{c2máx}$ y T_{c1} son las temperaturas de cristalización asociadas con el iPP auto-nucleado y no nucleado. La EN se ha calculado empleando un valor de $T_{c2máx}$ igual a 140 °C, previamente determinado a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y empleando el mismo iPP utilizado en este estudio.⁵⁶

Tabla 5.3. Parámetros térmicos determinados por DSC para el iPP y sus nanocompuestos. T_c es la temperatura de cristalización, T_m es la temperatura de fusión y χ_c es el grado de cristalinidad determinado a partir de la exoterma de cristalización en el ciclo de enfriamiento.

Muestra	T_c (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)	EN (%)
iPP	113,3	156,6	53	-
G/iPP _{0,9}	124,4	156,0	51	41
G/iPP _{1,6}	126,0	160,0	53	48
G/iPP _{1,9}	129,2	161,1	53	59
G/iPP _{2,6}	126,1	156,8	48	48
G-PP/iPP _{0,8}	124,6	167,9	56	42
G-PP/iPP _{1,5}	125,7	162,0	53	48
G-PP/iPP _{1,9}	124,4	160,3	55	41

Los resultados de EN muestran que ésta es prácticamente independiente del tipo de grafeno empleado, tomando un valor comprendido entre 40-50% para todas las muestras salvo para el G/iPP_{1,9} que presenta un valor más elevado (59%). Estas observaciones difieren de las esperadas, ya que se espera una mayor EN para la nanocarga mejor dispersada, es decir para el G-PP. No obstante, la presencia de cadenas cortas de PP ancladas a la superficie del grafeno ejerce dos efectos con contribución opuesta sobre el proceso de cristalización. Por un lado, favorecen la dispersión de

la nanocarga, que favorece el efecto nucleante, mientras que por otro lado dificultan la movilidad de las cadenas de iPP, debido al elevado número de interacciones supramoleculares y a que se enreden estas cadenas cortas con las cadenas de iPP, limitando los procesos de cristalización.

5.4.5. Conductividad eléctrica

El principal objetivo de este estudio es el desarrollo de materiales basados en iPP con conductividad eléctrica, con el fin de ampliar significativamente su campo de aplicación. Para ello, la estrategia seleccionada ha consistido en introducir grafeno como material conductor en iPP. Sin embargo, alcanzar valores de conductividad eléctrica a bajos contenidos de grafeno no es sencillo, ya que en los sistemas polímero/grafeno hay dos factores que limitan la movilidad de los electrones: la dispersión del grafeno y la calidad de la red sp^2 de este. Como se ha comentado a lo largo de este capítulo, con el fin de mejorar la dispersión del grafeno en la matriz iPP se modificó el grafeno con cadenas cortas de PP, estrategia que ha demostrado ser muy efectiva en la mejora de la dispersión, tal y como se ha descrito en el apartado 5.4.2 de este capítulo. En contraposición, la modificación covalente genera defectos adicionales que deteriora en cierta medida el plano basal sp^2 , impidiendo la movilidad de los electrones. En el apartado 5.2.2.3 se evaluó el efecto de la modificación covalente del grafeno sobre su conductividad eléctrica y los resultados mostraron una disminución de 137 S/cm para el material de partida, AvanG, hasta 60 S/cm para el G-PP. En consecuencia, el uso de G-PP como material conductor presenta una conductividad inicial más baja pero que se dispersa significativamente mejor en la matriz.

La Tabla 5.4 muestra los resultados de conductividad eléctrica superficial para los nanocompuestos. Los resultados indican que, independientemente del tipo de carga empleada, se obtienen nanocompuestos conductores tras incorporar una cantidad de grafeno superior al 0,9 % en volumen. La Figura 5.16.A pone de manifiesto la similitud en el comportamiento conductor de los nanocompuestos preparados con AvanG y con G-PP. Como se puede ver, ambos tipos de nanocompuestos presentan un límite de percolación comprendido entre 0,9 y 1,6 % en volumen. Estos resultados son muy prometedores, ya que el valor del límite de percolación obtenido es significativamente inferior al observado en la mayoría de trabajos publicados en la literatura para nanocompuestos de iPP con grafeno y sus derivados.^{22,57-67}

Tabla 5.4. Conductividad eléctrica superficial intrínseca (σ) y relativa (σ_{Relativa}) de los nanocompuestos.

Muestra	σ (S/cm)	σ_{Relativa}
G/iPP _{0,9}	-	-
G/iPP _{1,6}	$9,5 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-7}$
G/iPP _{1,9}	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-5}$
G/iPP _{2,6}	$8,7 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-5}$
G-PP/iPP _{0,8}	-	-
G-PP/iPP _{1,5}	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-6}$
G-PP/iPP _{1,9}	$1,2 \times 10^{-3}$	2×10^{-5}

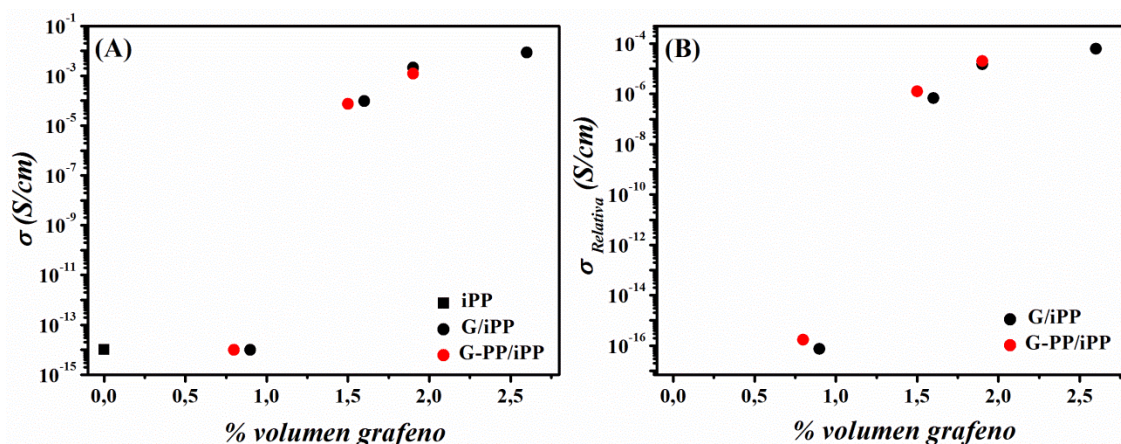


Figura 5.16. Variación de la conductividad eléctrica (A) y conductividad eléctrica relativa (B) en función del contenido de grafeno para los nanocompuestos preparados. Se han indicado con puntos negros los valores determinados para los nanocompuestos preparados con AvanG, mientras que se han empleado puntos rojos para los obtenidos con G-PP. El valor de la conductividad eléctrica del iPP incluido en la gráfica se ha obtenido de la literatura⁶⁸ y se ha asumido que la conductividad de los nanocompuestos con contenido $\leq 0,9$ % en volumen es equivalente a la del iPP.

En este estudio se observa que el valor de la conductividad eléctrica aumenta conforme lo hace el contenido en grafeno. Al comparar las conductividades obtenidas para las muestras con contenido similar de grafeno, empleando AvanG o G-PP como carga, vemos que ambos valores son del mismo orden de magnitud, siendo siempre ligeramente superiores en el caso de emplear AvanG. El hecho de que se obtengan conductividades superiores al emplear AvanG, a pesar de que el G-PP se dispersa mejor, sugiere que el efecto ejercido por la formación de defectos generados por la modificación química prevalece sobre la mejor dispersión. Sin embargo, cabe destacar que los

valores de conductividad eléctrica determinados para los distintos nanocompuestos con contenido equivalente de grafeno son bastante similares, pese a que el valor de la conductividad intrínseca del G-PP es un 56% inferior al de la conductividad del AvanG. El hecho de que las conductividades obtenidas para los nanocompuestos preparados con G-PP no difieran en mayor magnitud está relacionado con su mejor dispersión.

Con el fin de evaluar la contribución del factor dispersión sobre la conductividad eléctrica final del nanocompuesto, se ha llevado a cabo la normalización de la conductividad eléctrica del nanocompuesto en función de la conductividad intrínseca de la carga incorporada, 137 y 60 S/cm para el AvanG y G-PP, respectivamente, obteniendo la denominada conductividad eléctrica relativa:

$$\sigma_{relativa} = \frac{\sigma_{Nanocompuesto}}{\sigma_{carga}} \quad (5.2)$$

La evaluación de esta nueva magnitud proporciona información únicamente relacionada con la dispersión de la carga en la matriz, ya que se ha eliminado cualquier efecto atribuido a la calidad estructural del grafeno empleado como carga. Al analizar los valores de conductividad relativa recogidos en la Tabla 5.4 y representados en la Figura 5.16.B, se observa que ésta es siempre superior en el caso de emplear G-PP, siendo este efecto más evidente a contenidos de grafeno próximos al límite de percolación. Esto se debe a que el efecto de la dispersión influye mucho más a bajas concentraciones donde el camino conductor se está formando. A bajas concentraciones de grafeno, inferiores o próximas al límite de percolación, la baja conductividad del G-PP se ve contrarrestada por la eficiente dispersión de este gracias a las cadenas poliméricas ancladas a la superficie del grafeno. Sin embargo, una vez superado el límite de percolación ya se ha formado una red conductora a lo largo de la matriz polimérica aislante, por lo que el factor atribuido a la calidad del plano basal sp^2 del grafeno adquiere una mayor relevancia.

5.4.6. Propiedades mecánicas

Uno de los principales objetivos en el diseño y obtención de nanocompuestos poliméricos es la mejora de las propiedades mecánicas con respecto a la matriz y, por tanto, la determinación de las mismas es de gran interés.

En este trabajo, se evaluó el comportamiento mecánico de las muestras mediante ensayos de tracción. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.5 en la que se muestran los valores del módulo de Young (E), deformación a rotura (ϵ) y resistencia a la tracción (σ_R) para todos los nanocompuestos.

Tabla 5.5. Propiedades mecánicas del iPP y sus nanocompuestos con grafeno comercial o modificado, determinadas mediante ensayos de tracción.

Muestra	E (GPa)	ϵ (%)	σ_R (MPa)
iPP	0,66 \pm 0,03	11,5 \pm 1,5	24 \pm 7
G/iPP _{0,9}	0,77 \pm 0,05	5,9 \pm 1,2	17 \pm 1
G/iPP _{1,6}	1,02 \pm 0,03	2,2 \pm 0,9	14 \pm 5
G/iPP _{1,9}	1,16 \pm 0,02	2,9 \pm 0,5	16 \pm 3
G/iPP _{2,6}	1,12 \pm 0,04	1,4 \pm 0,6	11 \pm 2
G-PP/iPP _{0,8}	1,0 \pm 0,03	5,3 \pm 1,7	26 \pm 1
G-PP/iPP _{1,5}	1,14 \pm 0,03	3,2 \pm 0,8	20 \pm 3
G-PP/iPP _{1,9}	1,35 \pm 0,12	2,4 \pm 0,3	14 \pm 2

Existe consenso en la comunidad científica en que la dispersión de la carga, y el nivel de adhesión interfacial polímero/refuerzo, así como la cristalinidad desarrollada, influye enormemente en las propiedades mecánicas de nanocompuestos. Tal y como se mostró en el apartado 5.4.4 de este capítulo, la incorporación de grafeno, AvanG o G-PP, no produce variaciones significativas en el grado de cristalinidad desarrollado en el sistema. Por tanto, las variaciones observadas en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos en comparación con el iPP son exclusivamente atribuibles a la dispersión de la carga y a la fortaleza de la interfase carga/iPP.

Las medidas del módulo de Young aumentan con el contenido de ambos tipos de cargas. Sin embargo, hay que destacar que a igual concentración de carga, la incorporación de grafeno funcionalizado, G-PP, siempre proporciona mayores módulos de Young. Estos resultados son consecuencia directa de la mejor dispersión del G-PP y sugieren la existencia de una interfase carga/iPP más fuerte que en el caso de emplear AvanG. Esto concuerda perfectamente con los resultados obtenidos de las medidas de conductividad eléctrica. Como es conocido, la calidad estructural del refuerzo no es determinante en el caso de las propiedades mecánicas, como sí lo es en el caso de las propiedades que dependan de movilidad de especies como la conductividad eléctrica o térmica. En el caso de las propiedades mecánicas se ve claramente el efecto predominante de la dispersión de la carga en la matriz.

Los resultados indican mejoras del módulo de Young comprendidas entre el 12 y el 30% al emplear G-PP respecto al AvanG, llegando a alcanzar mejoras superiores al 100% en el caso del G-PP/iPP_{1,9} respecto al iPP. Las mejoras obtenidas con la incorporación de G-PP son significativamente superiores a la observadas en la gran mayoría de trabajos publicados en la

literatura.^{18,22,57,59-61,63,65,69-72} Estos resultados señalan las ventajas que presenta el uso de estrategias químicas a la hora de llevar a cabo la incorporación de grafeno a la matriz polimérica.

Por otro lado, se observa que la incorporación de AvanG o G-PP genera materiales más rígidos que soportan menores deformaciones y presentan una resistencia a la tracción inferior a la del iPP. De modo que, la incorporación de grafeno, independientemente del tipo, genera aumentos en el módulo de Young y, simultáneamente, disminuye la deformación a rotura y la resistencia a la tracción. Este comportamiento ha sido ampliamente publicado en la literatura^{65,73-76} y se atribuye a la presencia de partículas rígidas que actúan como concentradores de tensiones, fragilizando los materiales finales.

5.4.7. Estudio de la micromecánica interfacial

La evaluación del grado de adhesión carga/iPP se ha llevado a cabo empleando la espectroscopia Raman acoplada a un sistema de deformación de la muestra en flexión sobre cuatro puntos. Esta técnica permite monitorizar, en el caso de que exista interacción entre ambos componentes, la transferencia de carga desde la matriz polimérica hacia el refuerzo. La técnica, como quedó explicado en el capítulo 3, se basa en los desplazamientos que sufren las bandas activas en Raman del grafeno al ser sometido a un proceso de deformación. Es, por tanto, de especial utilidad en este estudio, ya que permite evaluar el efecto ejercido por la cantidad de grafeno incorporado y la eficiencia de la modificación química del grafeno sobre el grado de interacción carga/iPP, cuya magnitud condiciona las propiedades mecánicas finales del nanocompuesto. En principio se espera una mejora en el grado de interacción grafeno/iPP al emplear G-PP, que se traduce en una transferencia de carga más efectiva desde la matriz al refuerzo.

Tal y como se ha demostrado en la literatura,⁷⁷⁻⁸¹ la eficiencia de refuerzo es proporcional a la magnitud del desplazamiento de las bandas Raman del grafeno cuando se le aplica una deformación uniaxial al sistema. En nuestros sistemas se ha seguido el desplazamiento de la banda 2D del grafeno al aumentar la deformación aplicada, que debe ser hacia menor número de onda.^{77,82,83} La Figura 5.17 muestra la variación en la posición de la banda Raman 2D del grafeno respecto a la deformación aplicada para los nanocompuestos G/iPP_{0,9}, G/iPP_{1,6}, G/iPP_{2,6} y G-PP/iPP_{1,9}.

Todos los nanocompuestos muestran un desplazamiento hacia menores números de onda en la posición de la banda 2D al aumentar la deformación aplicada al nanocompuesto. Estos resultados indican que, en todos los casos, se está produciendo una transferencia de carga desde la matriz polimérica al grafeno. Con el fin de cuantificar la magnitud de dicha transferencia de carga, se han ajustado los datos obtenidos a una recta, cuya pendiente ($d\omega_{2D}/d\epsilon$) está relacionada con la fortaleza

de la interfase grafeno/iPP. Para las muestras con contenido creciente de AvanG el valor de la pendiente aumenta al aumentar el contenido en grafeno, lo que indica que la transferencia de carga es cada vez más efectiva. Estos resultados señalan que, en el caso de los nanocompuestos G/iPP, la presencia de aglomerados a lo largo de la matriz polimérica no es lo suficientemente elevada como para producir un deterioro de la interfase polímero/matriz. Por ello, en base a los resultados obtenidos, se puede afirmar que al menos hasta un 2,6% en volumen de grafeno incorporado a la matriz polimérica se está produciendo una transferencia de carga efectiva.

Respecto al efecto que tiene la modificación química sobre la eficiencia de reforzado, los resultados muestran claramente que el nanocompuestos preparado con G-PP es el que presenta una mayor pendiente, correspondiendo a la adhesión polímero/refuerzo más fuerte. Estos resultados demuestran que la estrategia de modificación química desarrollada en esta tesis con el fin de aumentar la dispersión del grafeno y de desarrollar interfaces más fuertes grafeno/polímero es realmente efectiva.

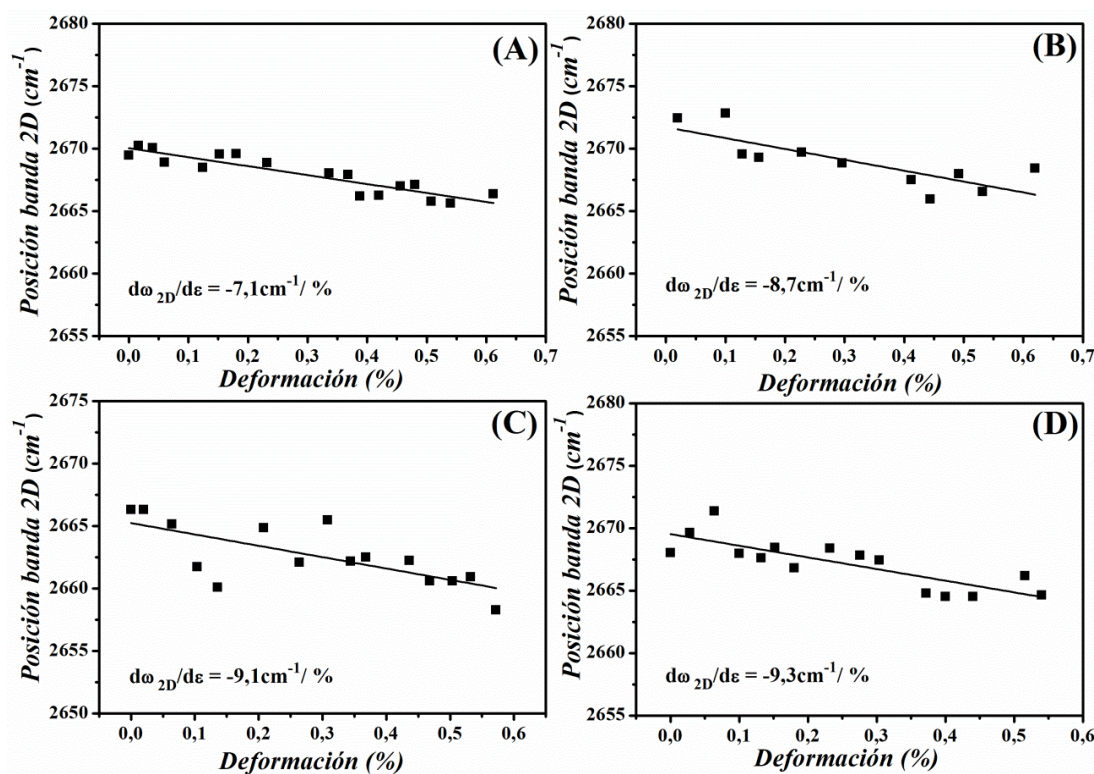


Figura 5.17. Desplazamiento en la posición de la banda 2D (ω_{2D}) del grafeno en función de la deformación aplicada (ϵ) para los nanocompuestos G/PP_{0,9} (A), G/iPP_{1,6} (B), G/iPP_{2,6} (C) y G-PP/iPP_{1,9} (D)

La velocidad de desplazamiento de la banda Raman 2D respecto a la deformación aplicada ($d\omega_{2D}/d\varepsilon$) es también un parámetro que permite el cálculo del módulo de Young efectivo del refuerzo, E_{eff} , a partir de la siguiente ecuación:^{82,83}

$$E_{eff} = \frac{\left(\frac{d\omega_{2D}}{d\varepsilon}\right)}{\left(\frac{d\omega_{2D}}{d\varepsilon}\right)_{Ref}} \cdot \frac{t_{Gra}}{t_{Refuerzo}} \cdot E_{Gra} \quad (5.3)$$

donde $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)$ y $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Ref}$ son las velocidades de desplazamiento de la banda 2D respecto la deformación aplicada para el nanocompuesto objeto de estudio y para una monocapa de grafeno, respectivamente; t_{Gra} y $t_{Refuerzo}$ son los espesores del grafeno monocapa y del refuerzo empleado, respectivamente y E_{Gra} es el módulo de Young para una monocapa de grafeno.

Según los valores obtenidos de la literatura: $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{Ref} = -60 \text{ cm}^{-1}/\%$, $t_{Gra} = 0,34 \text{ nm}$, $E_{Gra} = 1050 \text{ GPa}$ ^{82,83} y el $t_{Refuerzo}$ se considera como 1,02 nm para todas las muestras, debido al efecto combinado de la presencia de varias capas de grafeno y/o la presencia de cadenas poliméricas en la superficie del grafeno en el G-PP, que aumentan la distancia interlaminar del grafeno. La Tabla 5.6 incluye los valores del módulo efectivo determinados con la ecuación 5.3. Aunque las diferencias observadas en los valores del E_{eff} son bastante pequeñas, cabe mencionar que los valores para las muestras con contenidos elevados en grafeno AvanG están sobreestimadas debido a que el valor del $t_{Refuerzo}$ empleado en su estimación es inferior al real, pues el AvanG tiende a aglomerarse especialmente a altas concentraciones de carga. En contraposición, el G-PP se dispersa mucho mejor, como demuestran los resultados incluidos en el apartado 5.4.2 de este capítulo, generando un menor número de aglomerados y de menor tamaño, lo que concuerda con el mayor valor del módulo efectivo observado.

Tabla 5.6. Valores del módulo efectivo calculados para los nanocompuestos a partir del valor de la velocidad de desplazamiento en la posición de la banda 2D respecto a la deformación aplicada para cada nanocompuesto.

Muestra	$d\omega_{2D}/d\varepsilon \text{ (cm}^{-1}/\%)$	$E_{eff} \text{ (GPa)}$
G/iPP _{0,9}	-7,1	41±5
G/iPP _{1,6}	-8,7	51±12
G/iPP _{2,6}	-9,1	53±14
G-PP/iPP _{1,9}	-9,3	54±10

5.5. Preparación de sistemas jerárquicos

Algunos de los nanocompuestos de iPP descritos anteriormente se han explorado para la preparación de materiales compuestos con jerarquía de refuerzo, donde se combina tejido de fibra de carbono (refuerzo en la microescala) y grafeno (refuerzo en la nanoescala). La preparación de estos materiales compuestos con jerarquía de tamaño se llevó a cabo siguiendo un proceso que consta de varias etapas.

En primer lugar, se prepararon los nanocompuestos de iPP con grafeno siguiendo el proceso descrito en el apartado 5.3 de este capítulo. En segundo lugar, se preparó el material multicapa mediante apilamiento de seis capas de nanocompuesto de espesor 200 μm y cinco capas de tejido de fibra de carbono, combinándolas de forma alternada, Figura 5.18.B. Por último, se llevó a cabo la consolidación del material multicapa, mediante prensado a 210 $^{\circ}\text{C}$. El programa de consolidación aplicado consta de 3 etapas secuenciales de presión a 210 $^{\circ}\text{C}$: i) 6 min a 30 bares, ii) 5 min a 40 bares e iii) 5 min a 65 bares; seguido de un proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente a una velocidad de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aplicando una presión de 60 bares, Figura 5.18.C. Con el fin de controlar las dimensiones finales de los materiales empleados, se empleó un marco de latón de dimensiones 8 \times 4 cm^2 de 2 mm de espesor. Además, se emplearon platos planos de latón de 4 mm de espesor situados en la parte superior e inferior del sistema y Upilex® entre la muestra y los platos de latón como superficie antiadherente, que facilita la separación de la muestra, montaje esquematizado en la Figura 5.18.A.

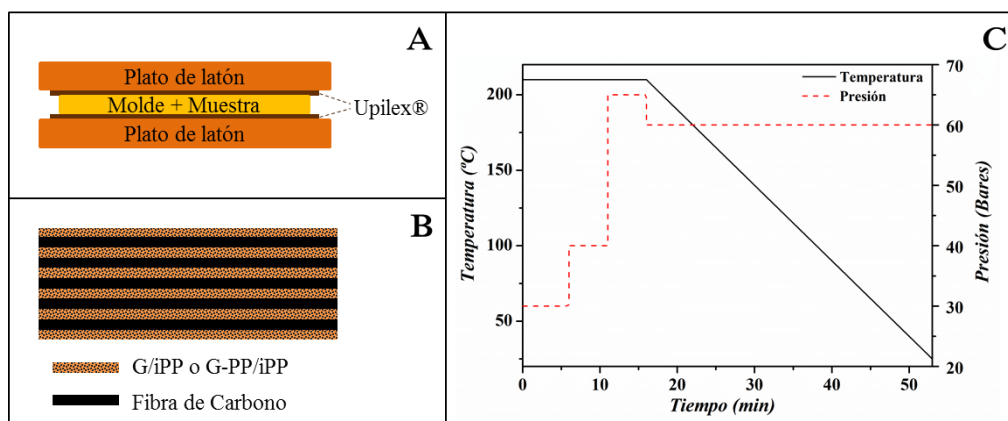


Figura 5.18. Esquema del montaje empleado para llevar a cabo el moldeo por compresión (A), representación de la secuencia de apilamiento en los multicapas jerárquicos (B) y ciclo de consolidación aplicado para preparar los compuestos multicapas (C).

Como muestra control se ha preparado un material compuesto convencional donde se combina iPP con tejido de fibra de carbono. Todos los materiales multicapas preparados tienen un espesor de $2 \pm 0,2$ mm y un contenido en fibra en torno al 50% en peso, determinado mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno. La nomenclatura asignada a estas muestras es la siguiente: FC+nombre del nanocompuesto empleado en la preparación del multicapa, donde las letras FC se asocian a la fibra de carbono. A modo de ejemplo, el compuesto jerárquico preparado con el nanocompuesto G/iPP_{0,9} se denomina FC+G/iPP_{0,9}, mientras que el compuesto preparado con iPP es FC+iPP.

5.6. Morfología y propiedades de los sistemas jerárquicos

En este apartado se detallarán los resultados del estudio que se ha realizado en los sistemas multicapas para analizar el efecto que la incorporación de grafeno, ya sea funcionalizado o sin funcionalizar, ejerce sobre la morfología, la estabilidad térmica, las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de los materiales desarrollados.

5.6.1. Estructura cristalina

El desarrollo de polimorfos cristalinos en los materiales jerárquicos se ha analizado en colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Araceli Flores, del departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSC). Para ello, se ha separado una de las caras externas del material compuesto multicapa, ya sea de iPP o de uno de los nanocompuestos de grafeno, y se ha medido su difractograma, Figura 5.19. Para todas las muestras se observan los picos de difracción atribuidos a la forma cristalina α o monoclinica, y además se observa una pequeña contribución de la fase γ . En general, la formación de la fase γ en el iPP se encuentra inducida por condiciones específicas de procesado que involucran condiciones de cristalización lenta bajo presión.^{84,85} Las condiciones de procesado de los sistemas multicapas difieren de las seleccionadas en la preparación de los nanocompuestos. En el caso de los multicapas, se optó por someter al material a un proceso de enfriamiento lento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo presión, mientras que los nanocompuestos se enfriaron rápidamente de forma no controlada desde $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta temperatura ambiente. La presencia de una nueva fase cristalina en los sistemas multicapas se asocia, por tanto, a las diferencias en el procesado de los multicapa respecto a los nanocompuestos.

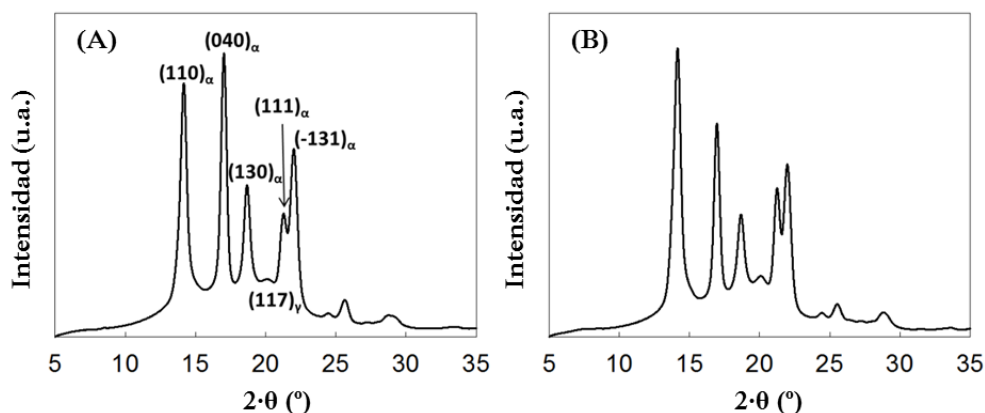


Figura 5.19. Difractogramas obtenidos para las muestras FC+iPP (A) y FC+G/iPP_{0.9} (B).

5.6.2. Morfología

La caracterización morfológica de los sistemas multicapas jerárquicos se suele realizar mediante técnicas microscópicas, generalmente SEM o microscopía óptica, capaces de proporcionar información acerca de la orientación y distribución de la nanocarga en el sistema.

En los multicapas de este trabajo, a diferencia de los nanocompuestos donde se observó la superficie de la muestra crio-fracturada, se han analizado las superficies de las muestras tras haber sido embebidas en resina epoxi y sometidas a un proceso de pulido, debido a dificultades experimentales a la hora de crio-fracturarlas. La preparación de las muestras requiere del empleo de un clip de plástico donde se ubicaron las muestras multicapas de tal modo que quede expuesta su sección transversal (o sección a lo largo del espesor de la muestra). Posteriormente, se embebieron las muestras en resina epoxi, de tal modo que tras su curado se obtuvo un bloque de resina con las muestras en su interior, Figura 5.20.A. Con el fin de exponer la superficie transversal de las muestras, se cortó con microtomo una de las superficies basales del bloque obtenido y se pulió la superficie empleando una pulidora automática (Buehler, USA) trabajando con papeles de carburo de silicio (grados comprendidos entre P1200 y P400) y empleando agua como lubricante. Por último, las superficies fueron tratadas con un disco de tela (Buehler, USA) empapado con solución de alumina de 0,3 μm .

La Figura 5.20.B-F muestra las imágenes SEM de los sistemas multicapas. Como podemos ver, al aumentar la cantidad de grafeno presente en el material se produce un aumento significativo del tamaño de los aglomerados que se concentran especialmente en las regiones próximas al primer frente de fibras de carbono. En efecto, no se observa presencia de grafeno entre las fibras

individuales interiores que componen las hebras del tejido, como se aprecia en la imagen ampliada que se muestra en la Figura 5.20.E. Estos resultados sugieren que la fibra de carbono actúa como filtro del grafeno, impidiendo el paso de este a través de su entramado, obteniendo materiales con una distribución del grafeno muy heterogénea a lo largo de la dirección del espesor. Dicha heterogeneidad en la dirección transversal podría repercutir de forma significativa sobre las propiedades macroscópicas del multicapa, siendo especialmente significativo su efecto sobre la conductividad eléctrica transversal y las propiedades interlaminares, estudiadas en los apartados 5.6.6 y 5.6.7. Este efecto de filtrado ejercido por el refuerzo en la microescala sobre el refuerzo en la nanoescala no es un caso aislado, ya que varios autores señalan comportamientos similares en sus sistemas compuestos jerárquicos.⁸⁶⁻⁸⁸ En cuanto a la orientación del grafeno, no se observa ninguna orientación preferencial del mismo.

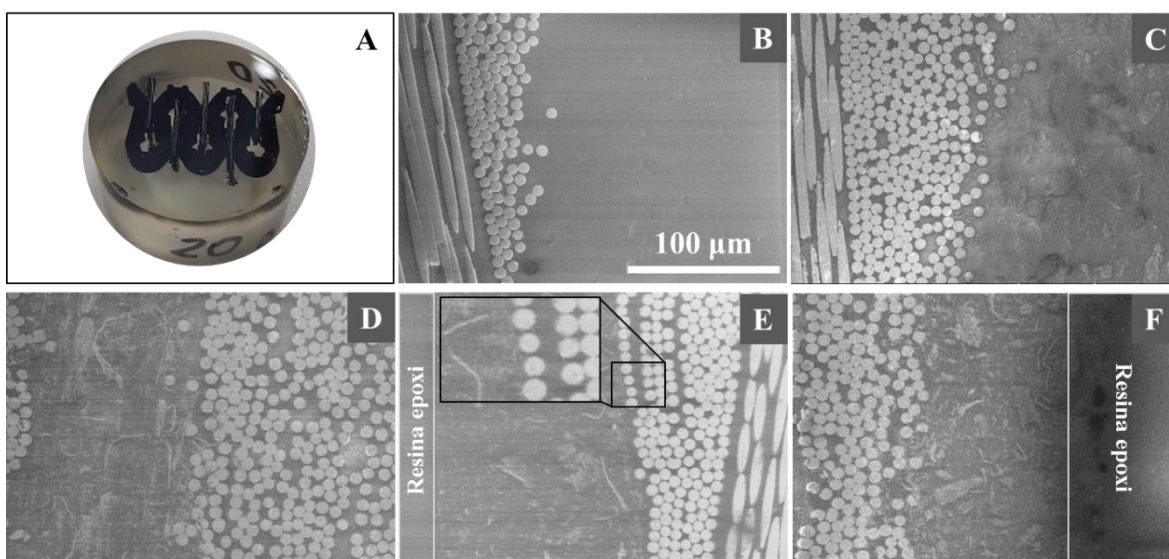


Figura 5.20. Foto tomada para las muestras multicapas embebidas en resina epoxi (A); Imágenes SEM de las muestras: FC+ iPP (B), FC+G/iPP_{0,9} (C), FC+G/iPP_{1,6} (D), FC+G/iPP_{2,6} (E) y FC+G-PP/iPP_{1,9} (F). La escala incluida en (B) se aplica a todas las imágenes SEM.

5.6.3. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los compuestos se ha evaluado en atmósfera de nitrógeno. Una vez más, se han seleccionado la $T_{5\%}$ y la $T_{máx}$ como parámetros representativos de la estabilidad térmica. La Figura 5.21 muestra las curvas integrales y diferenciales obtenidas para los distintos compuestos preparados. Como se puede ver, todas las muestras presentan una única etapa de descomposición, al igual que se observó en los nanocompuestos de iPP basados en grafeno. Se

puede asumir, por tanto, que la incorporación de las fibras de carbono no altera el mecanismo de degradación de la matriz de iPP, que una vez más ocurre predominantemente a través de la escisión aleatoria de las cadenas poliméricas seguido de un proceso de transferencia radicalaria.⁴⁵

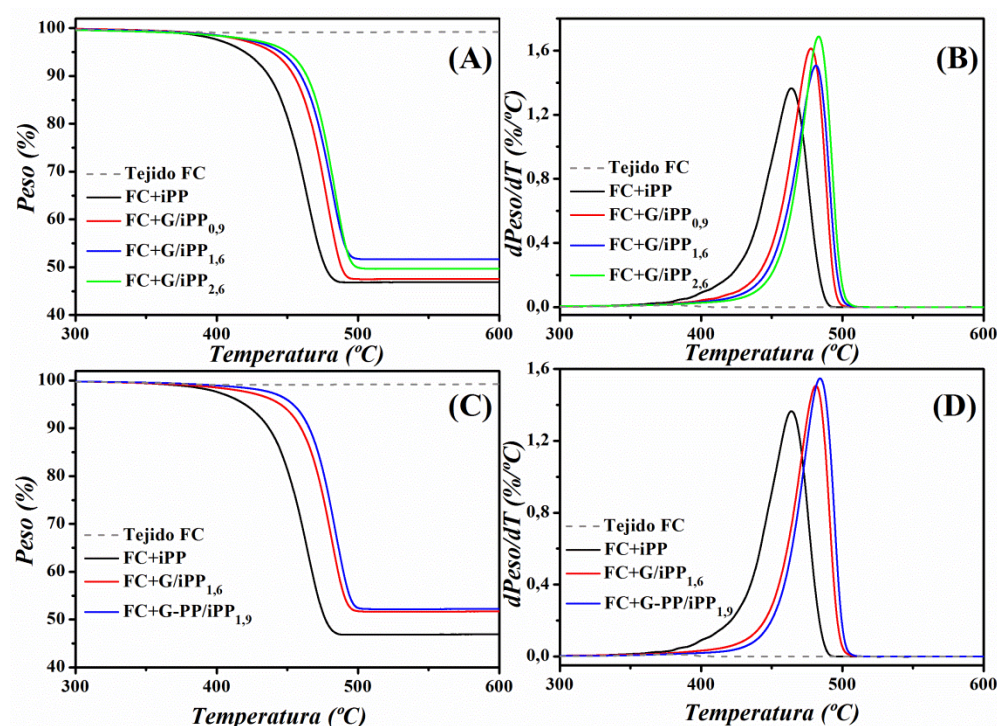


Figura 5.21. Curvas integrales (A y C) y curvas diferenciales (B y D) de TGA para la evaluación de la estabilidad térmica de los compuestos multicapa en función del contenido en AvanG (A y B) y del tipo de grafeno empleado (C y D).

Las curvas integrales permiten evaluar la estabilidad térmica de los materiales y estimar la composición del sistema. La determinación de la composición es sencilla en el caso del multicapa convencional donde se combina iPP y fibra de carbono, FC+iPP, ya que la pérdida de peso se corresponde únicamente a la descomposición de la matriz polimérica y el residuo a 800°C se atribuye al contenido de fibra. Sin embargo, en el caso de los compuestos jerárquicos, donde se combina fibra de carbono y grafeno, el cálculo es más complejo ya que el residuo está compuesto por la fibra de carbono y el grafeno presentes en la muestra. Por tanto, para calcular la composición de cada componente es necesario considerar: i) el porcentaje de pérdida de peso observado en el multicapa y ii) la composición real grafeno/iPP en porcentaje en peso del nanocompuesto empleado para preparar el material compuesto, Tabla 5.1. Por ejemplo, en el caso de FC+G/iPP_{0.9}, observamos una pérdida de peso del 53 % atribuida a la cantidad de iPP en la muestra y procedente del

nanocompuesto G/iPP_{0,9}. Para calcular la composición nanocompuesto/fibra de carbono en el multicapa es necesario tener en cuenta que el nanocompuesto G/iPP_{0,9} presenta un contenido de iPP del 97,8%. Aplicando un factor de conversión, se estima un contenido del 54% en peso de nanocompuesto en el multicapa, de los cuales un 53% es iPP y un 1% es grafeno, y por diferencia se calcula un contenido en fibra de carbono del 46 % en peso. La Tabla 5.7 muestra la composición calculada para cada una de las muestras y los parámetros característicos de la estabilidad térmica para los sistemas multicapa y para el iPP.

Tabla 5.7. Composición y parámetros característicos de estabilidad térmica determinados en atmósfera de nitrógeno para los compuestos multicapa y el iPP.

Muestra	% peso iPP	% peso grafeno	% peso FC	T _{5%} (°C)	T _{máx} (°C)
iPP	100	0	0	407	471
FC+iPP	53	0	47	420	464
FC+G/iPP _{0,9}	53	1	46	439	478
FC+G/iPP _{1,6}	48	2	50	445	481
FC+G/iPP _{2,6}	50	3	47	450	483
FC+G-PP/iPP _{1,9}	48	2	50	454	484

La incorporación de las fibras a la matriz iPP aumenta su estabilidad térmica, ya que la T_{5%} es 13 °C superior en el FC+iPP que en el iPP. Este efecto de estabilización puede atribuirse a la superior capacidad de absorción de calor por parte de la fibra de carbono en comparación con el iPP,⁸⁹ siendo necesario aumentar la cantidad de calor o energía aplicada a la muestra para que se inicie el proceso de degradación. Respecto al efecto de la incorporación de AvanG o G-PP al sistema FC+iPP se observa que se produce un aumento significativo de la estabilidad térmica, tanto más acusado al aumentar el contenido de grafeno o al emplear G-PP. De hecho, se observa un aumento de la T_{5%} de 30 y 34°C para las muestras FC+G/iPP_{2,6} y FC+G-PP/iPP_{1,9}, respectivamente, respecto a la muestra control. En cuanto a la temperatura de máxima velocidad de descomposición, observamos una tendencia similar a la observada para la T_{5%}, aunque los incrementos son inferiores. Este efecto de estabilización térmica con la incorporación del nanorefuerto se debe, una vez más, al efecto barrera ejercido por las nanopartículas.^{46,47} Por último, cabe destacar que el compuesto multicapa preparado con grafeno funcionalizado presenta la mayor estabilidad térmica, probablemente como consecuencia de la mejor dispersión del G-PP respecto al AvanG, que proporciona un efecto barrera más efectivo. El mayor grado de estabilización observado en el caso de los compuestos jerárquicos respecto a los sistemas binarios G/iPP y G-PP/iPP, sugiere la existencia de un efecto sinérgico de las cargas en la nano- y micro- escala.

5.6.4. Comportamiento térmico

Se ha estudiado el comportamiento térmico de los sistemas multicapas analizando el efecto que tiene la incorporación del tejido de fibra de carbono sobre la velocidad de cristalización de la matriz polimérica y sobre el grado de cristalinidad. La determinación del grado de cristalinidad de los materiales jerárquicos es de especial importancia ya que las propiedades mecánicas de éstos están muy influenciadas por este parámetro.⁹⁰ Es bien conocido que la fase cristalina se asocia a propiedades mecánicas como la rigidez y la resistencia a la tracción, mientras que la fase amorfa está relacionada con otras propiedades, como la resistencia al impacto.⁹¹ Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, es importante determinar el efecto ejercido por la fibra de carbono sobre el proceso de cristalización del polipropileno, siendo del mismo modo importante la evaluación del efecto conjunto ejercido por la fibra y el nanorefuerzo sobre la cristalinidad. El estudio del proceso de cristalización y fusión, además del cálculo del grado de cristalinidad, se ha llevado a cabo empleando DSC, utilizando las mismas condiciones de los nanocompuestos de iPP. La Tabla 5.8 muestra los parámetros correspondientes al ciclo de enfriamiento desde el fundido y al subsiguiente calentamiento. Además, la Figura 5.22 muestra los procesos de cristalización y fusión, correspondientes a los ciclos de enfriamiento desde el fundido y posterior calentamiento, para los sistemas multicapa.

Tabla 5.8. Parámetros térmicos determinados por DSC para los compuestos multicapa preparados. T_c es la temperatura de cristalización, T_m es la temperatura de fusión y χ_c es el grado de cristalinidad determinado a partir de la endoterma de fusión del segundo ciclo de calentamiento.

Muestra	T_c (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)
FC+iPP	113,8	157,1	49
FC+G/iPP _{0,9}	125,5	158,0	50
FC+G/iPP _{1,6}	127,4	162,2	51
FC+G/iPP _{2,6}	128,1	162,4	49
FC+G-PP/iPP _{1,9}	125,3	161,8	52

La evaluación de la T_c para el compuesto FC+iPP permite afirmar que la incorporación de la fibra de carbono no acelera el proceso de cristalización de la matriz polimérica, ya que la T_c para el multicapa de polipropileno es prácticamente igual a la observada para el iPP, 113,3 °C (ver Tabla 5.3). En contraste, para los nanocompuestos jerárquicos, donde se combina grafeno y fibra de carbono, se observa un aumento en la T_c entre 12-14°C en comparación con el multicapa de referencia, FC+iPP. Según estos resultados, el efecto nucleante observado para los compuestos

jerárquicos se atribuye únicamente a la presencia de grafeno o grafeno modificado. Respecto al grado de cristalinidad desarrollado en los sistemas multicapas, este es ligeramente inferior al calculado para los nanocompuestos G/iPP y G-PP/iPP. Estos resultados sugieren que la presencia de la fibra de carbono podría dificultar la difusión y el ordenamiento de las cadenas de iPP, debido al confinamiento de las cadenas y, en consecuencia, disminuir la fracción cristalina desarrollada en el sistema. En cuanto al efecto ejercido por la incorporación de AvanG o G-PP al sistema multicapa FC+iPP, se ve una variación muy ligera del grado de cristalinidad, que es independiente del tipo de grafeno empleado y de su concentración.

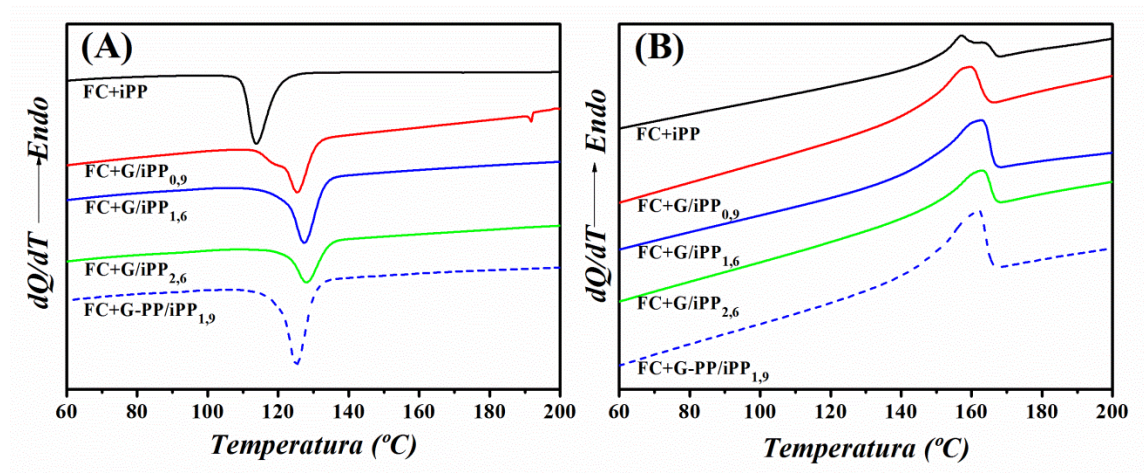


Figura 5.22. Termogramas correspondientes al enfriamiento desde el fundido (A) y posterior calentamiento (B) obtenidos a 10 °C/min para los sistemas multicapa.

5.6.5. Comportamiento reológico

Una de las razones para preparar nanocompuestos jerárquicos reside en mejorar las propiedades mecánicas interlaminares de los materiales compuestos convencionales, que son responsables del fallo mecánico en este tipo de sistemas.⁶ La incorporación de grafeno, especialmente G-PP, a la matriz polimérica busca fortalecer la naturaleza de la interfase polímero/fibra, aumentando la resistencia a la delaminación. Sin embargo, la incorporación del grafeno a matrices poliméricas puede producir un aumento de la viscosidad del nanocompuesto.⁹²⁻⁹⁴ Por lo tanto, el material puede presentar menor fluidez y dificultar la impregnación de las fibras de refuerzo durante el prensado en fase caliente, generando materiales con una significativa presencia de burbujas de aire. La presencia de defectos como burbujas de aire o huecos es muy perjudicial ya que acelera la delaminación del multicapa, contrarrestando el efecto ejercido por la incorporación del grafeno. En resumen, la incorporación del grafeno a la matriz polimérica podría contribuir de

dos modos opuestos sobre las propiedades interlaminares del sistema. Por un lado cabe esperar una mejora en la interfase polímero/fibra pero, por otro lado, puede dificultar la consolidación del sistema multicapa. El objetivo de este apartado es evaluar el efecto que la incorporación de grafeno, considerando concentración y tipo de grafeno empleado, tiene sobre la viscosidad en el fundido del polímero.

La Figura 5.23 representa la variación de la viscosidad compleja en estado fundido para los nanocompuestos y el iPP empleados en la preparación de los sistemas multicapa. Para las muestras de iPP y G/iPP_{0,9} se observa que a bajas frecuencias la viscosidad no varía de forma significativa al aumentar la velocidad de cizalla, indicando que ambos materiales presentan una respuesta Newtoniana. Sin embargo, la incorporación de mayores contenidos de grafeno o grafeno funcionalizado genera un cambio en la respuesta del material, presentando un comportamiento no-Newtoniano donde la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla. En relación a los valores absolutos de viscosidad compleja, se observa un aumento con la incorporación de AvanG o G-PP, excepto en la muestra G/iPP_{0,9}. El aumento se relaciona con la formación de una red tridimensional de grafeno a lo largo de la matriz polimérica. Por otro lado, los resultados de viscosidad compleja sugieren que el grafeno funcionalizado se dispersa mejor a lo largo de la matriz, ya que la viscosidad de la muestra G-PP/iPP_{1,9} es significativamente superior a la de la muestra G/iPP_{1,6} para todo el intervalo de frecuencia angular estudiado.

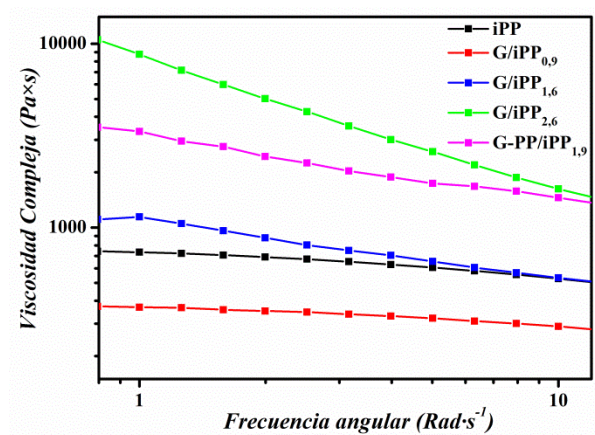


Figura 5.23. Representación de la viscosidad compleja frente a la frecuencia para el iPP y sus nanocompuestos empleados en la preparación de los sistemas multicapas.

5.6.6. Conductividad eléctrica

Las propiedades de conducción eléctrica en los sistemas jerárquicos multicapa están condicionadas por varios factores, como concentración de los refuerzos conductores, relación de aspecto y grado de dispersión del grafeno, además del grado de interacción refuerzo/matriz y refuerzo/refuerzo. La Tabla 5.9 muestra los resultados de conductividad eléctrica (σ) de los sistemas multicapa tanto en la dirección del plano como a través de su espesor, denominadas como conductividad eléctrica superficial y transversal, respectivamente.

Tabla 5.9. Valores de conductividad eléctrica superficial y transversal para los sistemas multicapa.

Muestra	% en peso FC	$\sigma_{\text{Superficial}}$ (S/cm)	$\sigma_{\text{Transversal}}$ (S/cm)
FC+iPP	47	-	-
FC+G/iPP _{0,9}	46	$5,8 \times 10^{-3}$	-
FC+G/iPP _{1,6}	50	$3,2 \pm 0,2$	$(6,3 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
FC+G/iPP _{2,6}	47	$19,7 \pm 0,8$	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
FC+G-PP/iPP _{1,9}	50	11 ± 2	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-6}$

Los materiales presentan un elevado grado de anisotropía en términos de conductividad eléctrica, ya que se observa una diferencia de 5 y 6 órdenes de magnitud entre los valores de conductividad transversal y superficial. Estos resultados sugieren una limitada interacción entre las capas de tejido de carbono y las láminas del nanocompuesto, factor que es necesario abordar para desarrollar materiales jerárquicos con propiedades mejoradas. Como se observó en las imágenes SEM obtenidas para los sistemas multicapas, las fibras de carbono ejercen un efecto de filtrado sobre el grafeno, independientemente del tipo de grafeno empleado o de su concentración. De modo que, para que se produzca circulación de electrones en la dirección transversal del multicapa deben desarrollarse fuertes interacciones grafeno/fibra de carbono que faciliten el tránsito electrónico entre ambos componentes.

Por otra parte, se observa que el sistema multicapa preparado con grafeno funcionalizado presenta menor conductividad transversal. Este comportamiento puede justificarse teniendo en cuenta dos factores: i) la presencia de cadenas cortas de PP ancladas a la superficie del grafeno parece dificultar la transferencia de electrones desde el grafeno a la fibra de carbono, pues actúan como una barrera aislante que impide el movimiento electrónico y ii) la cantidad de G-PP en el interior de las hebras del tejido que componen el multicapa es menor que el caso de emplear AvanG, ya que cabe esperar un mayor efecto de filtrado por parte de las fibras en el caso del

nanocompuesto G-PP/iPP_{1,9} que para el G/iPP_{1,6}, ya que el primero presenta una mayor viscosidad en estado fundido.

Respecto a la conductividad superficial, observamos una tendencia creciente al aumentar el contenido en grafeno, obteniendo valores de conductividad significativamente superiores a los medidos en el caso de los nanocompuestos. Estos resultados señalan un efecto conjunto en la conductividad superficial asociado a la fibra de carbono, con conductividad superficial de 118 S/cm, y al grafeno.

5.6.7. Propiedades mecánicas

Para analizar el comportamiento mecánico de los compuestos se han investigado sus propiedades interlaminares. La determinación de las propiedades interlaminares se ha llevado a cabo mediante ensayos de cortadura a viga corta, capaces de proporcionar información acerca de la resistencia al corte interlaminar en sistemas multicapa. Como se mencionó en el capítulo 1 de esta tesis, existen diversas estrategias cuya finalidad es la mejora de las propiedades interlaminares en sistemas multicapa. Entre ellas destaca el desarrollo de materiales jerárquicos donde se combinan refuerzos en la micro- y nano- escala. Son varios los autores que han evidenciado mejoras significativas de las propiedades interlaminares al incorporar nanorefuerzos en los materiales compuestos convencionales,^{6,95-106} llegando a alcanzarse mejoras en la resistencia al corte interlaminar del 64% en algunos casos.¹⁰⁶ Dentro de esta estrategia existen dos vías comúnmente empleadas: i) crecimiento o deposición del nanorefuerzo directamente sobre la superficie del refuerzo en la microescala^{6,96-98,100,101,104-106} y ii) incorporación del nanorefuerzo en la matriz polimérica,^{95,99,106} para posteriormente preparar el material compuesto jerárquico mediante técnicas convencionales de procesamiento de sistemas multicapa.

La estrategia llevada a cabo en este trabajo se ajusta a la segunda descrita y consiste en incorporar el grafeno a la matriz de iPP, empleando distintos tipos de grafeno y diversas concentraciones, y posteriormente consolidar la estructura multicapa mediante prensado por encima de la temperatura de fusión de la matriz polimérica. Los resultados de resistencia al corte interlaminar (F_{SBS}) medidos para cada una de las muestras se recoge en la Tabla 5.10.

Los valores de la Tabla 5.10 muestran una disminución de la F_{SBS} con la incorporación de grafeno, independientemente del tipo de grafeno o de su concentración. Estos resultados podrían deberse a una interfase polímero/fibra muy pobre o bien a la presencia de una alta concentración de defectos, como burbujas de aire ocluidas en el interior del sistema multicapa, asociadas a una pobre consolidación de la estructura durante el procesamiento. El primer factor puede descartarse en base a

resultados obtenidos por la técnica “*push-in*” empleando un nanoindentador, que no se incluyen aquí ya que forman parte de otra tesis doctoral.¹⁰⁷ En líneas generales, los resultados indican una mejora notoria de las propiedades de adhesión interfacial al incorporar el grafeno, siendo ésta tanto más acusada al emplear el grafeno funcionalizado, como consecuencia del desarrollo de interacciones más fuertes y favorables asociadas a la presencia de PP anclado a la superficie del grafeno. Por tanto, el deterioro en las propiedades interlaminares en los sistemas jerárquicos frente al multicapa convencional se atribuye a la elevada concentración de defectos presentes a lo largo del sistema multicapa, relacionada con el aumento en la viscosidad de la matriz polimérica tras la incorporación del grafeno.

Tabla 5.10. Resistencia al corte interlaminar medida a partir de ensayos a viga corta para los sistemas multicapa

Muestra	F _{SBS} (MPa)
FC+iPP	351±15
FC+G/iPP _{0,9}	214±22
FC+G/iPP _{1,6}	247±25
FC+G/iPP _{2,6}	172±30
FC+G-PP/iPP _{1,9}	203±8

En la Figura 5.26 se ha representado el valor de la resistencia interlaminar del material multicapa frente al valor de viscosidad compleja del material polimérico empleado en la preparación del multicapa. Los resultados muestran que el valor de F_{SBS} disminuye de forma exponencial con el aumento de la viscosidad compleja de la matriz polimérica. El valor de F_{SBS} obtenido para la muestra FC+G/iPP_{2,6} es inferior al esperado en función de su viscosidad, probablemente asociado a un deterioro en la interfase polímero/fibra como consecuencia del alto número de aglomerados de grafeno presentes en el sistema.

Los resultados de fuerza interlaminar obtenidos ponen de manifiesto la complejidad en la preparación de sistemas multicapas donde se combinan refuerzos a la micro- y nano-escala. En estos sistemas jerárquicos no solo hay que conjugar los parámetros de dispersión e interacción de la nanocarga, sino que también se ven influenciados por factores como la viscosidad e impregnación de la fibra. Aunque los resultados obtenidos para los nanocompuestos de iPP han sido muy satisfactorios, su empleo en la preparación de sistemas multicapa no ha generado una mejora en sus propiedades interlaminares. Esto se debe, probablemente, a que no se han conseguido las condiciones de consolidación idóneas. En consecuencia, es necesario un estudio más profundo que

lleve a optimizar el proceso de consolidación de estos sistemas multicapas de iPP con combinación de nano- y micro- refuerzos.

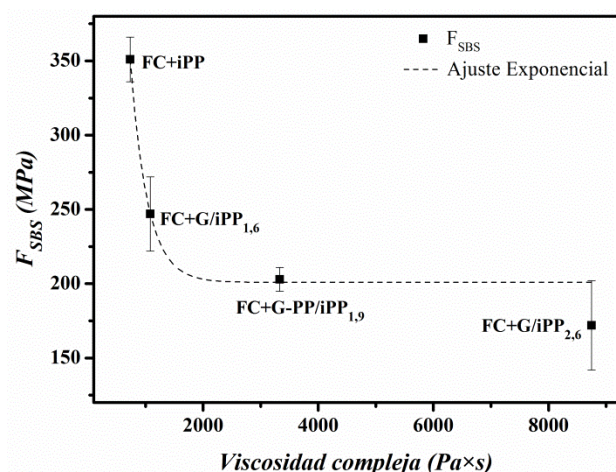


Figura 5.26. Resistencia al corte interlaminar frente a la viscosidad compleja de la matriz polimérica usada en el sistema multicapa.

5.7. Conclusiones

Las principales conclusiones extraídas del estudio dedicado al desarrollo de materiales multifuncionales basados en polipropileno y grafeno son las siguientes:

- La estrategia de modificación química del grafeno propuesta, basada en la reacción de acoplamiento entre el grafeno y el ión acilo procedente de un anhídrido cíclico, ha demostrado ser efectiva tanto para el grafeno crecido por CVD como para el grafeno comercial en cantidades masivas.
- El éxito en la reacción de unión entre el grafeno y los anhídridos cíclicos ha permitido funcionalizar grafeno comercial con cadenas cortas de polipropileno, empleando como precursor polimérico el PP injertado con grupos anhídrido maléico (PP-MA).
- La ruta de modificación descrita aquí para iPP es muy versátil y puede ampliarse a distintos tipos de polímeros que presenten unidades de anhídrido succínico como grupos laterales.
- El empleo del grafeno modificado, G-PP, ha demostrado ser efectivo en la preparación de nanocompuestos poliméricos con propiedades térmicas y mecánicas mejoradas respecto a los

nanocompuestos preparados empleando grafeno sin modificar (AvanG). El mejor comportamiento del G-PP frente al AvanG se debe a la mejor dispersión en la matriz iPP y al desarrollo de una mejor interfase grafeno/polipropileno.

- La conductividad eléctrica de los nanocompuestos con G-PP es ligeramente inferior debido a deterioro en la estructura de los planos basales ocasionada por la modificación química.
- Se han desarrollado sistemas multicapas jerárquicamente reforzados con fibra de carbono y grafeno. Los resultados obtenidos indican un deterioro de las propiedades interlaminares con la incorporación de grafeno o grafeno funcionalizado, principalmente debido a la débil consolidación del sistema multicapa generado por el gran aumento de viscosidad.

5.8. Bibliografía

- (1) Plastic Europe Market Research Group. *Plastics-the Facts 2017*. (https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf)
- (2) Kazyna, S. *Global Polypropylene Market Outlook*; 2017. (<https://www.sk.kz/upload/iblock/713/713c4a54b6fdb2183807bba0dc84cbb3.pdf>)
- (3) ANAIP (Asociación Española de Industriales de Plásticos). *Los Plásticos Aplicaciones Automoción y Transporte* (<https://www.anaip.es/los-plasticos/aplicaciones/automocion-y-transporte.html>)
- (4) Paconsulting.com. *The CO₂ Emissions Challenge*. (<http://www2.paconsulting.com/rs/526-HZE-833/images/PA%20CO2%20Emissions%20Report%202017.pdf>)
- (5) Zhao, S.; Lou, D.; Li, G.; Zheng, Y.; Zheng, G.; Dai, K.; Liu, C.; Jiang, Y.; Shen, C. Bridging the Segregated Structure in Conductive Polypropylene Composites: An Effective Strategy to Balance the Sensitivity and Stability of Strain Sensing Performances. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *163*, 18.
- (6) Qian, H.; Greenhalgh, E. S.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A. Carbon Nanotube-Based Hierarchical Composites: A Review. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4751.
- (7) L. Tong, A.P. Mouritz, M. B. *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*, 1st Edition; Elsevier Science, 2002.
- (8) Lei, S.; Ren, P.; Xu, L.; Wang, H.; Cui, H.. Dodecyl Amine Functionalized Graphene Oxide/Isotactic Polypropylene Nanocomposites with High Gas Barrier Properties. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *31*, 138.
- (9) Ryu, S. H.; Shanmugaraj, A. M. Influence of Long-Chain Alkylamine-Modified Graphene Oxide on the Crystallization, Mechanical and Electrical Properties of Isotactic Polypropylene Nanocomposites. *Chem. Eng. J.* **2014**, *244*, 552.
- (10) Ryu, S. H.; Shanmugaraj, A. M. Influence of Hexamethylene Diamine Functionalized Graphene Oxide on the Melt Crystallization and Properties of Polypropylene Nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *146*, 478.

- (11) Qiu, F.; Hao, Y.; Li, X.; Wang, B.; Wang, M. Functionalized Graphene Sheets Filled Isotactic Polypropylene Nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *71*, 175.
- (12) Yang, X.; Wang, X.; Yang, J.; Li, J.; Wan, L. Functionalization of Graphene Using Trimethoxysilanes and its Reinforcement on Polypropylene Nanocomposites. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *570*, 125.
- (13) Wang, H.; Ren, P.; Chen, Y.; Yan, D.; Li, Z.; Xu, L. Effects of Dodecyl Amine Functionalized Graphene Oxide on the Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40000.
- (14) Pei, S.; Cheng, H. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon* **2011**, *50*, 3210.
- (15) Kalantari, B.; Reza, M.; Mojtahedi, M.; Sharif, F.; Semnani, R. Flow-Induced Crystallization of Polypropylene in the Presence of Graphene Nanoplatelets and Relevant Mechanical Properties in Nanocomposite Fibres. *Compos. Part A* **2015**, *76*, 203.
- (16) Sheshmani, S.; Ashori, A.; Fashapoyeh, M. A. Wood Plastic Composite Using Graphene Nanoplatelets. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *58*, 1.
- (17) Yu, B.; Wang, X.; Qian, X.; Xing, W.; Yang, H.; Ma, L.; Lin, Y.; Jiang, S.; Song, L.; Hu, Y.; et al. Functionalized Graphene Oxide/Phosphoramidate Oligomer Hybrids Flame Retardant Prepared via In Situ Polymerization for Improving the Fire Safety of Polypropylene. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31782.
- (18) Yuan, B.; Song, L.; Liew, K. M.; Hu, Y. Solid Acid-Reduced Graphene Oxide Nanohybrid for Enhancing Thermal Stability, Mechanical Property and Flame Retardancy of Polypropylene. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 41307.
- (19) Polschikov, S.; Nedorezova, P.; Palaznik, O.; Klyamkina, A.; Shashkin, D.; Gorenberg, A.; Krashennnikov, V.; Shevchenko, V.; Arbuzov, A. In Situ Polymerization of Propylene with Carbon Nanoparticles . Effect of Catalytic System and Graphene Type. *Polym. Eng. Sci.* **2017**, *58*, 1.
- (20) Cromer, B. M.; Scheel, S.; Luinstra, G. A.; Coughlin, E. B.; Lesser, A. J. In-Situ Polymerization of Isotactic Polypropylene-Nanographite Nanocomposites. *Polym.* **2015**, *80*, 275.
- (21) Milani, M. a.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Galland, G. B. Influence of the Graphite Type on the Synthesis of Polypropylene/Graphene Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3598.
- (22) Milani, M. A.; González, D.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Cerrada, M. L.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. Polypropylene/Graphene Nanosheet Nanocomposites by in Situ Polymerization: Synthesis, Characterization and Fundamental Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *84*, 1.
- (23) Polschikov, S. V.; Nedorezova, P. M.; Klyamkina, A. N.; Kovalchuk, A. A.; Aladyshev, A. M.; Shchegolikhin, A. N.; Shevchenko, V. G.; Muradyan, V. E. Composite Materials of Graphene Nanoplatelets and Polypropylene, Prepared by in Situ Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 904.
- (24) Huang, Y.; Qin, Y.; Zhou, Y.; Niu, H.; Yu, Z. Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization. *Chem. Mater.* **2010**, *8*, 4096.
- (25) You, F.; Wang, D.; Li, X.; Liu, M.; Dang, Z.; Hu, G. Synthesis of Polypropylene-Grafted Graphene and its Compatibilization Effect on Polypropylene/Polystyrene Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40455.
- (26) Woo, J.; Park, S. Polypropylene Nanocomposite with Polypropylene-Grafted Graphene. *Macromol. Res.* **2016**, *24*, 508.

- (27) Yuan, B.; Bao, C.; Song, L.; Hong, N.; Liew, K. M.; Hu, Y. Preparation of Functionalized Graphene Oxide/Polypropylene Nanocomposite with Significantly Improved Thermal Stability and Studies on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties. *Chem. Eng. J.* **2014**, *237*, 411.
- (28) Hsiao, M.-C.; Liao, S.-H.; Lin, Y.-F.; Wang, C.-A.; Pu, N.-W.; et al. Nanoscale Graphite Oxide with an Improved Compatibility with Polypropylene-Based. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1516.
- (29) Song, N.; Yang, J.; Ding, P.; Tang, S.; Liu, Y.; Shi, L. Effect of Covalent-Functionalized Graphene Oxide with Polymer and Reactive Compatibilization on Thermal Properties of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 19951.
- (30) Cao, Y.; Feng, J.; Wu, P. Polypropylene-Grafted Graphene Oxide Sheets as Multifunctional Compatibilizers for Polyolefin-Based Polymer Blends. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14997.
- (31) Kim, S. H.; Kim, K.; Park, O.O. Poly(Propylene)-Grafted Thermally Reduced Graphene Oxide and its Compatibilization Effect on Poly(Propylene)-Graphene Nanocomposites. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87828.
- (32) Zhang, C.; Wang, T.; Gu, X.; Feng, L. Crystallization Behavior of Functional Polypropylene Grafted Graphene Oxide Nanocomposite. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 65058.
- (33) Quiles-Díaz, S.; Martínez, G.; Gómez-Fatou, M. A.; Ellis, G. J.; Salavagione, H. J. Anhydride-Based Chemistry on Graphene for Advanced Polymeric Materials. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 36656.
- (34) Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Zhang, H.; Shepperd, K.; Hicks, J.; Sprinkle, M.; Berger, C.; Lau, C. N.; Deheer, W. A.; et al. Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4061.
- (35) Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190.
- (36) Jin, Z.; McNicholas, T. P.; Shih, C. J.; Wang, Q. H.; Paulus, G. L. C.; Hilmer, A. J.; Shimizu, S.; Strano, M. S. Click Chemistry on Solution-Dispersed Graphene and Monolayer CVD Graphene. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3362.
- (37) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.
- (38) Cloruro de Aluminio (https://www.ecured.cu/Cloruro_de_aluminio)
- (39) Chitanu, G. C.; Zaharia, L. I.; Carpov, A. Review: Analysis and Characterization of Maleic Copolymers. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **1997**, *4*, 1.
- (40) Kawaguchi, S.; Kamata, M.; Ito, K. Infrared and Ultraviolet Spectroscopic Studies on Intramolecular Hydrogen Bonding of Poly(Itaconic Acid). *Polym. J.* **1992**, *24*, 1229.
- (41) Peng, E.; Ding, J.; Xue, J. M. Succinic Anhydride Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13832.
- (42) Diop, M. F.; Torkelson, J. M. Maleic Anhydride Functionalization of Polypropylene with Suppressed Molecular Weight Reduction via Solid-State Shear Pulverization. *Polym.* **2013**, *54*, 4143.
- (43) Hinrichsen, G. *Polypropylene—Structure, Blends and Composites* (Vols. 1–3). Edited by J. Karger-Kocsis, Chapman and Hall, London 1995.
- (44) Natta, G.; Corradini, P. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene. *Nuovo Cim.* **1960**, *15*, 40.

- (45) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(Propylene). *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 775.
- (46) Yang, J.; Lin, Y.; Wang, J.; Lai, M.; Li, J.; Liu, J.; Tong, X.; Cheng, H. Morphology, Thermal Stability and Dynamic Mechanical Properties of Atactic Polypropylene/Carbon Nanotube *Composites. J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 1087.
- (47) Chatterjee, A.; Deopura, B. L. Thermal Stability of Polypropylene/Carbon Nanofiber Composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3574.
- (48) Marosf, B. B.; Szabó, A.; Marosi, G.; Tabuani, D.; Camino, G.; Pagliari, S. Thermal and Spectroscopic Characterization of Polypropylene-Carbon Nanotube Composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *86*, 669.
- (49) Golebiewski, J.; Galeski, A. Thermal Stability of Nanoclay Polypropylene Composites by Simultaneous DSC and TGA. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3442.
- (50) Bikiaris, D. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Materials* **2010**, *3*, 2884.
- (51) Fillon, B.; Wittmann, J. C.; Lotz, B.; Thierry, A. Self-Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene (α Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1383.
- (52) Thierry, A.; Fillon, B.; Straupé, C.; Lotz, B.; et al. Polymer Nucleating Agents: Efficiency Scale and Impact of Physical Gelation. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1992**, *87*, 28.
- (53) Blundell, D. J.; Keller, A.; Kovacs, A. J. A New Self-Nucleation Phenomenon and Its Application to the Growing of Polymer Crystals from Solution. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **1966**, *4*, 481.
- (54) Fillon, B.; Thierry, A.; Lotz, B.; Wittmann, J. C. Efficiency Scale for Polymer Nucleating Agents. *J. Therm. Anal.* **1994**, *42*, 721.
- (55) Fillon, B.; Lotz, B.; Thierry, A.; Wittmann, J. C. Self-Nucleation and Enhanced Nucleation of Polymers. Definition of a Convenient Calorimetric “Efficiency Scale” and Evaluation of Nucleating Additives in Isotactic Polypropylene (α Phase). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1395.
- (56) Marco, C.; Gómez, M. A.; Ellis, G.; Arribas, J. M. Highly Efficient Nucleating Additive for Isotactic Polypropylene Studied by Differential Scanning Calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1669.
- (57) Chammingkwan, P.; Matsushita, K.; Taniike, T.; Terano, M. Enhancement in Mechanical and Electrical Properties of Polypropylene Using Graphene Oxide Grafted with End-Functionalized Polypropylene. *Materials* **2016**, *9*, 240.
- (58) Garzón, C.; Palza, H. Electrical Behavior of Polypropylene Composites Melt Mixed with Carbon-Based Particles: Effect of the Kind of Particle and Annealing Process. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *99*, 117.
- (59) Pionteck, J.; Melchor Valdez, E. M.; Piana, F.; Omastová, M.; Luyt, A. S.; Voit, B. Reduced Percolation Concentration in Polypropylene/Expanded Graphite Composites: Effect of Viscosity and Polypyrrole. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41994.
- (60) Jun, Y.-S.; Um, J. G.; Jiang, G.; Lui, G.; Yu, A. Ultra-Large Sized Graphene Nano-Platelets (GnPs) Incorporated Polypropylene (PP)/GnPs Composites Engineered by Melt Compounding and its Thermal, Mechanical and Electrical Properties. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *133*, 218.

- (61) Jun, Y.-S.; Um, J. G.; Jiang, G.; Yu, A. A Study on the Effects of Graphene Nano-Platelets (GnPs) Sheet Sizes from a Few to Hundred Microns on the Thermal, Mechanical, and Electrical Properties of Polypropylene (PP)/GnPs Composites. *Express Polym. Lett.* **2018**, *12*, 885.
- (62) He, S.; Zhang, J.; Xiao, X.; Hong, X.; Lai, Y. Investigation of the Conductive Network Formation of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Composites for Different Platelet Sizes. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 13103.
- (63) Hofmann, D.; Wartig, K.-A.; Thomann, R.; Dittrich, B.; Schartel, B.; Mülhaupt, R. Functionalized Graphene and Carbon Materials as Additives for Melt-Extruded Flame Retardant Polypropylene. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 1322.
- (64) He, S.; Zhang, J.; Xiao, X.; Hong, X. Effects of Ultrasound Vibration on the Structure and Properties of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Composites. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58*, 377.
- (65) Huang, C.-L.; Lou, C.-W.; Liu, C.-F.; Huang, C.-H.; Song, X.-M.; Lin, J.-H. Polypropylene/Graphene and Polypropylene/Carbon Fiber Conductive Composites: Mechanical, Crystallization and Electromagnetic Properties. *Appl. Sci.* **2015**, *5*, 1196.
- (66) Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. A Route for Polymer Nanocomposites with Engineered Electrical Conductivity and Percolation Threshold. *Materials* **2010**, *3*, 1089.
- (67) Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. A New Compounding Method for Exfoliated Graphite–Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Flexural Properties and Lower Percolation Threshold. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2045.
- (68) Yang, L.; Liu, F.; Xia, H.; Qian, X.; Shen, K.; Zhang, J. Improving the Electrical Conductivity of a Carbon Nanotube/Polypropylene Composite by Vibration during Injection-Moulding. *Carbon* **2011**, *49*, 3274.
- (69) Vallés, C.; Abdelkader, A. M.; Young, R. J.; Kinloch, I. Few Layer Graphene–Polypropylene Nanocomposites: The Role of Flake Diameter. *Faraday Discuss* **2014**, *44*, 379.
- (70) Ahmad, S. R.; Xue, C.; Young, R.J. The Mechanisms of Reinforcement of Polypropylene by Graphene Nanoplatelets. *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *216*, 2.
- (71) Zare, M.; Sharif, M.; Kashkooli, A. Study on the Effect of Polypyrrole and Polypyrrole/Graphene Oxide Nanoparticles on the Microstructure, Electrical and Tensile Properties of Polypropylene Nanocomposites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2014**, *53*, 1392.
- (72) Zhong, J.; Isayev, A. I.; Zhang, X. Ultrasonic Twin Screw Compounding of Polypropylene with Carbon Nanotubes, Graphene Nanoplates and Carbon Black. *Eur. Polym. J.* **2016**, *80*, 16.
- (73) Hu, K.; Kulkarni, D. D.; Choi, I.; Tsukruk, V. V. Graphene-Polymer Nanocomposites for Structural and Functional Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1934.
- (74) Yun, Y. S.; Bae, Y. H.; Kim, D. H.; Lee, J. Y.; Chin, I.-J.; Jin, H.-J. Reinforcing Effects of Adding Alkylated Graphene Oxide to Polypropylene. *Carbon* **2011**, *49*, 3553.
- (75) Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. Fabrication of Exfoliated Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties. *Polymer* **2011**, *52*, 4001.
- (76) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *90*, 75.

- (77) Gong, L.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. Interfacial Stress Transfer in a Graphene Monolayer Nanocomposite. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2694.
- (78) Young, R. J.; Gong, L.; Kinloch, I. A.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. Strain Mapping in a Graphene Monolayer Nanocomposite. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3079.
- (79) Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. The Mechanics of Graphene Nanocomposites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1459.
- (80) Yu, T.; Ni, Z.; Du, C.; You, Y.; Wang, Y.; Shen, Z. Raman Mapping Investigation of Graphene on Transparent Flexible Substrate: The Strain Effect. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12602.
- (81) Mohiuddin, T. M. G.; Lombardo, A.; Nair, R. R.; Bonetti, A.; Savini, G.; Jalil, R.; Bonini, N.; Basko, D. M.; Galotis, C.; Marzari, N.; et al. Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Grüneisen Parameters, and Sample Orientation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 205433.
- (82) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385.
- (83) Young, R. J.; Liu, M.; Kinloch, I. A.; Li, S.; Zhao, X.; Vallés, C.; Papageorgiou, D. G. The Mechanics of Reinforcement of Polymers by Graphene Nanoplatelets. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *154*, 110.
- (84) van Erp, T.B.; Balzano, L.; Peters, G. W. M. Oriented Gamma Phase in Isotactic Polypropylene Homopolymer. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 618.
- (85) Thomann, R.; Wang, C.; Kressler, J.; Mülhaupt, R. On the γ -Phase of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8425.
- (86) Sadeghian, R.; Gangireddy, S.; Minaie, B.; Hsiao, K. T. Manufacturing Carbon Nanofibers Toughened Polyester/Glass Fiber Composites Using Vacuum Assisted Resin Transfer Molding for Enhancing the Mode-I Delamination Resistance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37*, 1787.
- (87) Fan, Z.; Hsiao, K. T.; Advani, S. G. Experimental Investigation of Dispersion during Flow of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polymer Suspension in Fibrous Porous Media. *Carbon* **2004**, *42*, 871.
- (88) Qiu, J.; Zhang, C.; Wang, B.; Liang, R. Carbon Nanotube Integrated Multifunctional Multiscale Composites. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 275708.
- (89) Rezaei, F.; Yunus, R.; Ibrahim, N. A.; Mahdi, E. S. Development of Short-Carbon-Fiber-Reinforced Polypropylene Composite for Car Bonnet. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2008**, *47*, 351.
- (90) Vieille, B.; Aucher, J.; Taleb, L. Influence of Temperature on the Behavior of Carbon Fiber Fabrics Reinforced PPS Laminates. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *517*, 51.
- (91) Lee, J. S.; Kim, J. W. Effect of Cooling Rate on Mechanical Properties of Carbon Fibre Fabric and Polypropylene Composites. *Mater. Res. Express* **2017**, *4*, 95304.
- (92) El Achaby, M.; Arrakhiz, F.-E.; Vaudreuil, S.; el Kacem Qaiss, A.; Bousmina, M.; Fassi-Fehri, O. Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polym. Compos.* **2012**, *33*, 733.
- (93) Mekhzoum, M. E. M.; Essabir, H.; Rodrigue, D.; Qaiss, A. el K.; Bouhfid, R. Graphene/Montmorillonite Hybrid Nanocomposites Based on Polypropylene: Morphological, Mechanical, and Rheological Properties. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 2046.

- (94) Chen, Y.; Yin, Q.; Zhang, X.; Xue, X.; Jia, H. The Crystallization Behaviors and Rheological Properties of Polypropylene/Graphene Nanocomposites: The Role of Surface Structure of Reduced Graphene Oxide. *Thermochim. Acta* **2018**, *661*, 124.
- (95) Li, W.; Li, Q.; Wang, X.; Lu, S.; Wang, B. The Role of Maleic Anhydride Functionalized Graphene Oxide in Improving the Interfacial Properties of Carbon Fibre/Bismaleimide Composites. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 276.
- (96) Ghaemi, F.; Ahmadian, A.; Yunus, R.; Ismail, F.; Rahmanian, S. Effects of Thickness and Amount of Carbon Nanofiber Coated Carbon Fiber on Improving the Mechanical Properties of Nanocomposites. *Nanomaterials* **2016**, *6*, 6.
- (97) Garcia, E.; Wardle, B.; Johnhart, A.; Yamamoto, N. Fabrication and Multifunctional Properties of a Hybrid Laminate with Aligned Carbon Nanotubes Grown In Situ. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2034.
- (98) Bekyarova, E.; Thostenson, E. T.; Yu, Y.; Kim, H.; Gao, J.; et al. Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites. *Langmuir* **2007**, *23*, 3970.
- (99) Díez-Pascual, A. M.; Ashrafi, B.; Naffakh, M.; González-Domínguez, J. M.; Johnston, A.; Simard, B.; Martínez, M. T.; Gómez-Fatou, M. A. Influence of Carbon Nanotubes on the Thermal, Electrical and Mechanical Properties of Poly(Ether Ether Ketone)/Glass Fiber Laminates. *Carbon* **2011**, *49*, 2817.
- (100) Suraya, A.R.; Sharifah Mazrah, S.M.Z.; Yunus, R.; Nor Azowa, I. Growth of Carbon Nanotubes on Fibres and the Tensile Properties of Resulting Carbon Fibre Reinforced Polypropylene Composites. *J. Eng. Sci. Technol.* **2009**, *4*, 400.
- (101) Zhang, R. L.; Gao, B.; Ma, Q. H.; Zhang, J.; Cui, H. Z.; Liu, L. Directly Grafting Graphene Oxide onto Carbon Fiber and the Effect on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Composites. *Mater. Des.* **2016**, *93*, 364.
- (102) Luo, W.; Zhang, B.; Zou, H.; Liang, M.; Chen, Y. Enhanced Interfacial Adhesion between Polypropylene and Carbon Fiber by Graphene Oxide/Polyethyleneimine Coating. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *51*, 129.
- (103) Gabr, M. H.; Okumura, W.; Ueda, H.; Kuriyama, W.; Uzawa, K.; Kimpara, I. Mechanical and Thermal Properties of Carbon Fiber/Polypropylene Composite Filled with Nano-Clay. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *69*, 94.
- (104) Kwon, Y. J.; Kim, Y.; Jeon, H.; Cho, S.; Lee, W.; Lee, J. U. Graphene/Carbon Nanotube Hybrid as a Multi-Functional Interfacial Reinforcement for Carbon Fiber-Reinforced Composites. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *122*, 23.
- (105) Yuan, X.; Zhu, B.; Cai, X.; Liu, J.; Qiao, K.; Yu, J. Optimization of Interfacial Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites via a Modified Polyacrylate Emulsion Sizing. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *401*, 414.
- (106) Ashrafi, B.; Díez-Pascual, A. M.; Johnson, L.; Genest, M.; Hind, S.; Martinez-Rubi, Y.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M.T.; Simard, B.; Gómez-Fatou, M.A. Processing and Properties of PEEK/Glass Fiber Laminates: Effect of Addition of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, *43*, 1267.
- (107) Enrique-Jimenez, P. *Nanoindentación Y Nanoestructura de Compuestos Poliméricos Basados en Grafeno*, Universidad Autónoma de Madrid, 2019.

6. Nanocompuestos grafeno/polímero de altas prestaciones (PEEK) y sistemas reforzados con fibra de carbono

6.1. Introducción

La poli(éter éter cetona) (PEEK) es un polímero termoplástico semicristalino ampliamente empleado en aplicaciones de ingeniería. Ofrece una combinación única de propiedades que lo convierten en un material adecuado para aplicaciones que requieren altas prestaciones mecánicas bajo condiciones extremas de temperatura o agresividad química.¹ En consecuencia, su campo de aplicación es extenso y más aún en sectores de alta tecnología, como la industria aeronáutica, aeroespacial, automoción, mecánica y electrónica. La Figura 6.1 muestra la evolución del mercado del PEEK en función de su aplicación desde el 2005 hasta la actualidad y, además, incluye la evolución prevista hasta el 2025.² Desde el 2018 al 2025 se prevé una tasa de crecimiento anual de la demanda global de PEEK del 5,9%, siendo en los sectores de la automoción, aeronáutica y médico donde se espera un aumento más acusado de su consumo.²

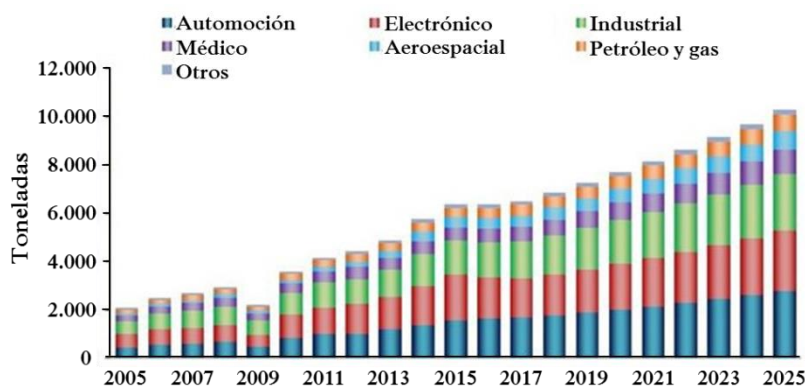


Figura 6.1. Evolución del mercado del PEEK en función de su aplicación. (Fuente: Prismane Consulting²)

La principal razón por la que el PEEK destaca en sectores tan exigentes como los anteriormente expuestos es el conjunto de propiedades que presenta, entre las que destacan su elevado rendimiento a altas temperaturas, excelente resistencia química, superior resistencia a la hidrólisis, elevada resistencia mecánica y estabilidad dimensional, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia a la abrasión y al corte. Además, el PEEK es hasta un 70% más ligero que algunos metales³ y ha obtenido la clasificación de inflamabilidad V0 (UL94),⁴ por lo que su uso en componentes interiores de automóviles y cabinas de aviones reduce los riesgos para los pasajeros en caso de incendio.

El sector aeronáutico fue uno de los primeros en fabricar componentes con PEEK,⁵ en gran parte debido a que esta industria es relativamente insensible a los costes de las materias primas, especialmente si con su empleo se reduce el peso de los componentes de la aeronave, lo que conlleva un ahorro de combustible. De hecho, durante los últimos años los materiales basados en PEEK han ido sustituyendo de forma progresiva diversos componentes metálicos, materiales compuestos tradicionales y plásticos en aeronaves. En este sector son varios los usos dados al PEEK. Se ha empleado PEEK reforzado con fibra continua de vidrio para reemplazar los carenados de aluminio y, en el caso de las aeronaves A380 (Airbus), se ha empleado PEEK reforzado con fibra de carbono en las tapas de los tanques de combustible.⁵ Además, el PEEK se emplea comúnmente en componentes del interior de la cabina, como en las unidades de servicio para los pasajeros o en los ajustes de soporte lumbar.⁵

A día de hoy, el uso del PEEK en la industria aeronáutica no ha alcanzado su máximo potencial y se prevé que aumente su consumo durante los próximos años (Figura 6.1). La principal motivación para esta transición reside en superar las barreras tecnológicas que permitan cumplir los objetivos medioambientales cada vez más estrictos exigidos a este sector.⁶ Los principales motores de innovación están encaminados hacia el desarrollo de aeronaves más respetuosas con el medio ambiente, reduciendo el número de contaminantes emitidos, más seguras y que presenten un menor consumo de combustible. Para alcanzar estos objetivos es necesario el desarrollo de componentes y estructuras más ligeras, con mayor rendimiento y que se puedan fabricar con una elevada relación eficiencia/coste.⁶ Por otro lado, la industria aeronáutica requiere de materiales multifuncionales, que incorporen ciertas propiedades, como conductividad eléctrica. Por ejemplo, los materiales compuestos empleados actualmente ofrecen bastantes ventajas, sin embargo, no pueden mitigar los daños electromagnéticos causados por el impacto de un rayo. Para solventar esta deficiencia debido a la nula conducción eléctrica, es una práctica habitual la incorporación de mallas metálicas a las estructuras de materiales compuestos, con el incremento de peso que ello conlleva.⁶ Con el fin de evitar el empleo de componentes metálicos adicionales, reduciendo tanto costes de producción como peso, surge la alternativa de incorporar nanomateriales conductores a la propia matriz polimérica.

En este estudio, hemos seleccionado el grafeno como material conductor, debido a sus excelentes propiedades eléctricas combinado con sus superiores propiedades mecánicas y gran estabilidad térmica. Son pocos los trabajos publicados en la literatura donde se combina PEEK con grafeno con el propósito de evaluar sus propiedades de conducción eléctrica.⁷⁻⁹ En la mayoría de estos estudios, los valores de conductividad alcanzados no son lo suficientemente elevados para

su empleo en aplicaciones de apantallamiento electromagnético, donde se requiere una conductividad eléctrica mínima de 10^{-3} S/cm,¹ y en ninguno de los casos se alcanzan los valores de conductividad requeridos para su empleo como elementos de protección en caso de impacto con rayos (conductividad mínima $\sim 0,1$ S/cm).¹ Únicamente en el trabajo realizado por Chen et al.⁹ se obtienen nanocompuestos con conductividad $\sim 4 \times 10^{-3}$ S/cm y, para ello, es necesario incorporar una cantidad de grafeno del 10 % en peso, que va asociado a una pérdida significativa de las propiedades mecánicas.

Los bajos valores de conductividad eléctrica alcanzados hasta el momento se deben, principalmente, a una pobre dispersión del grafeno en el seno de la matriz PEEK, siendo este el primer punto a mejorar con el fin de desarrollar nanocompuestos multifuncionales. Por ello, el punto de partida del trabajo que se recoge en este capítulo consistió en desarrollar una estrategia que favoreciera la dispersión del grafeno en la matriz PEEK. En los capítulos 4 y 5 se han descrito las estrategias específicas de modificación covalente del grafeno con cadenas poliméricas desarrolladas para favorecer su dispersión en las matrices SEBS e iPP. Estas estrategias se basan en la unión covalente entre el grafeno y las cadenas poliméricas. Sin embargo, la unión covalente directa grafeno-PEEK sigue siendo un desafío, principalmente por la nula solubilidad del PEEK en disolventes orgánicos. Como estrategia alternativa, aquí se propone el empleo de un tercer componente (agente compatibilizante) en los sistemas PEEK/grafeno, capaz de interaccionar con ambos componentes.

Los polímeros seleccionados como agentes compatibilizantes son poli(éter éter sulfona) (PEES), polietierimida (PEI), polisulfona (PSU) y PEEK sulfonado (SPEEK). Sus estructuras químicas se muestran en la Figura 6.2.

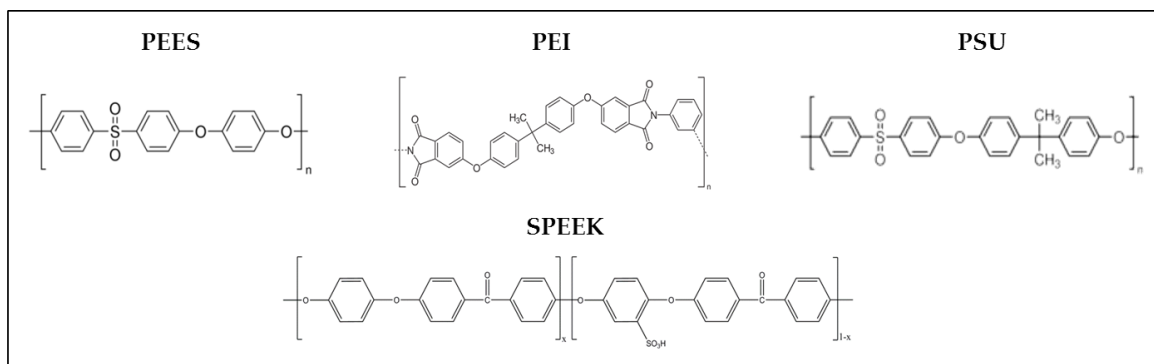


Figura 6.2. Estructura química de los agentes compatibilizantes empleados: PEES, PEI, PSU y SPEEK.

Estos polímeros presentan las ventajas de ser solubles en disolventes orgánicos, miscibles con y estructuralmente similares al PEEK y, además, son capaces de interactuar a través de interacciones π - π con el grafeno, gracias a la presencia de anillos aromáticos en su estructura. La estrategia propuesta consiste en la modificación no covalente del grafeno empleando los distintos agentes compatibilizantes, para emplearlo como nanocarga en la matriz PEEK, un método que ha demostrado ser efectivo en el caso de nanocompuestos de PEEK con nanotubos de carbono.^{10,11}

El **objetivo general** del trabajo que se describe en este capítulo es el **desarrollo de compuestos conductores de PEEK con posibilidades de aplicación en sectores como el aeronáutico**. Para ello, se han definido tres **objetivos específicos**:

- Diseño de una ruta de modificación química no covalente de grafeno con agentes compatibilizantes para mejorar su dispersión en la matriz PEEK y obtener materiales con conductividad eléctrica a bajos contenidos de grafeno.
- Preparación de nanocompuestos de PEEK con grafeno comercial y con las distintas mezclas grafeno/compatibilizante (MGC). Además, se evaluarán sus propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas en función de la cantidad de grafeno y del tipo de agente compatibilizante empleado. Se busca seleccionar el mejor agente compatibilizante que proporcione un balance óptimo de propiedades en el nanocompuesto, especialmente de conductividad eléctrica.
- Preparación de sistemas jerárquicos basados en PEEK, donde se combina tejido de fibra de carbono y grafeno modificado, y análisis de sus propiedades mecánicas interlaminares y conductividad eléctrica.

6.2. Estrategias de modificación no covalente de grafeno con agentes compatibilizantes

6.2.1. Materiales

El grafeno empleado es el proporcionado por Avanzare Nanotechnology (av-40-1-2.5), denominado como AvanG en esta tesis. Sus características comerciales y su caracterización mediante las técnicas de espectroscopía Raman y TEM se incluyen en el capítulo 3. Como agentes compatibilizantes se han empleado 1,4-poli(éter éter sulfona) (PEES, $M_w = 38.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), polieterimida (PEI, $M_w = 30.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y polisulfona (PSU, $M_n = 26.000$), todas suministradas por Aldrich y, además, se preparó PEEK sulfonado siguiendo el proceso que se describirá en el

apartado 6.2.2. Para ello se empleó PEEK en forma de granza con un $M_w=20.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98 % en peso), ambos suministrados por Aldrich. La preparación del grafeno modificado requiere del empleo de N-metil-2-pirrolidona (NMP), suministrada también por Aldrich y empleada directamente, sin necesidad de aplicar ningún tratamiento de purificación.

6.2.2. Reacción de sulfonación del PEEK

A continuación, se describirá el proceso experimental llevado a cabo para la sulfonación del PEEK y se cuantificará el porcentaje de sulfonación mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN), análisis elemental y análisis termogravimétrico (TGA).

6.2.2.1. *Procedimiento Experimental*

La sulfonación del PEEK se realizó siguiendo el procedimiento experimental descrito previamente en la literatura.¹² Para ello, se disolvieron 5 gr de PEEK en forma de granza en 150 mL de H_2SO_4 a temperatura ambiente y bajo agitación vigorosa durante 24h. Una vez disuelto el polímero, se calentó la disolución a 55 °C durante 15 minutos manteniendo la agitación y, posteriormente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El SPEEK se precipitó empleando un gran exceso de agua destilada fría y se recogió mediante filtrado a vacío. A continuación, se lavó varias veces con agua desionizada hasta que las aguas de lavado presentaron un valor de pH neutro, a fin de garantizar la eliminación completa de los residuos de H_2SO_4 . Finalmente, se secó el SPEEK, inicialmente a temperatura ambiente empleando como agente desecante pentóxido de fósforo, seguido de secado en estufa de vacío a 80 °C durante 24h.

6.2.2.2. *Cuantificación del porcentaje de sulfonación*

El SPEEK es un copolímero donde coexisten unidades estructurales de PEEK sulfonado y no sulfonado, ordenadas al azar, Figura 6.3.A. La motivación para llevar a cabo la reacción de sulfonación del PEEK es aumentar su solubilidad en disolventes orgánicos polares, lo que permitirá la preparación del grafeno modificado con SPEEK mediante mezclado en disolución, tal y como se describirá en el apartado siguiente. Sin embargo, la solubilidad del SPEEK depende del porcentaje de sulfonación, siendo necesario alcanzar porcentajes superiores al 30% para que sea soluble a temperatura ambiente en disolventes como dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) o NMP.¹³ No obstante, hay que tener en consideración que la incorporación de grupos sulfonados a la estructura del PEEK genera un deterioro de sus propiedades mecánicas y térmicas.¹⁴ Por ello, el protocolo seguido en este estudio ha sido optimizado a fin de obtener SPEEK con un porcentaje de sulfonación lo suficientemente elevado para garantizar su

solubilidad, sin que ello conlleve un deterioro drástico de sus propiedades. La estimación del grado de sulfonación se ha llevado a cabo mediante ^1H -RMN, análisis elemental y TGA en atmósfera de nitrógeno.

El espectro de ^1H -RMN del SPEEK, Figura 6.3.B, muestra un singlete a 7,5 ppm asignado al protón aromático situado en posición adyacente al grupo ácido sulfónico introducido en el segmento hidroquinona de la cadena PEEK, señalado como H_E en la Figura 6.3.A. Las señales asociadas al resto de protones aromáticos aparecen entre 7 y 8 ppm. La intensidad de la señal singlete a 7,5 ppm es equivalente al contenido en grupos sulfónicos, siendo posible estimar el grado de sulfonación mediante integración del singlete y del resto de picos asignados al resto de protones aromáticos, tal y como se describe en la literatura.¹² Para ello es necesario hacer uso de la ecuación 6.1 y 6.2:

$$\% \text{ Sulfonación} = y \times 100 \quad (6.1)$$

$$\frac{y}{12x+10y} = \frac{y}{12(1-y)+10y} = \frac{y}{12-2y} = \frac{A_{H_E}}{\Sigma A_{H_{AA'BB'CC'D}}} \quad (6.2)$$

donde x e y se corresponden a las fracciones unitarias de unidades sulfonadas y no sulfonadas, respectivamente, A_{H_E} representa el área del pico singlete mientras que $\Sigma A_{H_{AA'BB'CC'D}}$ se refiere al área de los picos del espectro asociados a los protones aromáticos H_A , $\text{H}_{A'}$, H_B , $\text{H}_{B'}$, H_C , $\text{H}_{C'}$ y H_D . Haciendo uso de las ecuaciones anteriores, se ha determinado un porcentaje de sulfonación del 36%.

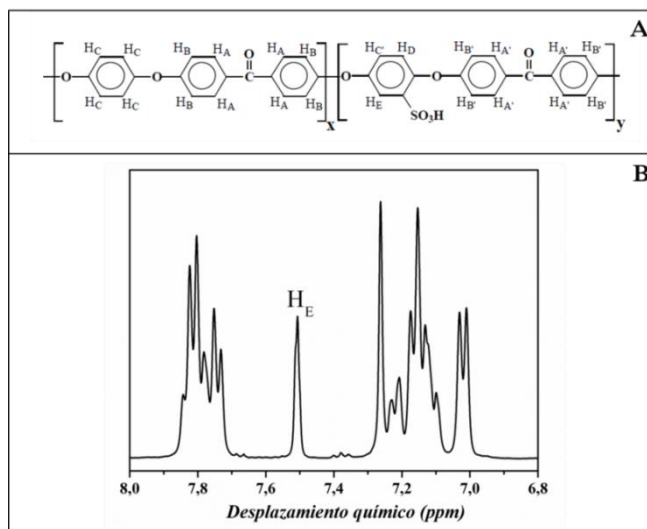


Figura 6.3. Estructura del SPEEK (A) y espectro ^1H -RMN del producto de sulfonación SPEEK disuelto en DMSO-d_6 (B).

También es posible la cuantificación del porcentaje de sulfonación mediante análisis elemental, ya que esta técnica proporciona información acerca del contenido en azufre de la muestra. Los resultados obtenidos indican un contenido de azufre igual al 3,9% para la muestra SPEEK preparada en el laboratorio y sabiendo que el contenido en azufre para el PEEK sulfonado al 100% es del 8,7% (estimado teóricamente), se ha determinado un porcentaje de sulfonación del 44%.

Por último, se ha estimado el grado de sulfonación mediante TGA en atmósfera de nitrógeno. La Figura 6.4 muestra la curva integral de estabilidad térmica para el SPEEK preparado en el laboratorio. Se observa una primera pérdida del peso del 14% en torno a los 300 °C. Asumiendo que esta pérdida se debe únicamente a la liberación de los grupos sulfónicos, se esperaría una pérdida del 22% para el PEEK sulfonado al 100% (estimado teóricamente). De modo que, el porcentaje de sulfonación estimado por TGA es superior al 60%, muy por encima de los valores determinados mediante ^1H -RMN y análisis elemental ($\sim 40\%$). Esta sobreestimación del grado de sulfonación por TGA se debe a que los experimentos no se llevaron a cabo en condiciones de equilibrio, y la primera pérdida de peso no corresponde únicamente a la escisión de los grupos sulfónicos, sino que va acompañada de la propia degradación de la cadena polimérica.

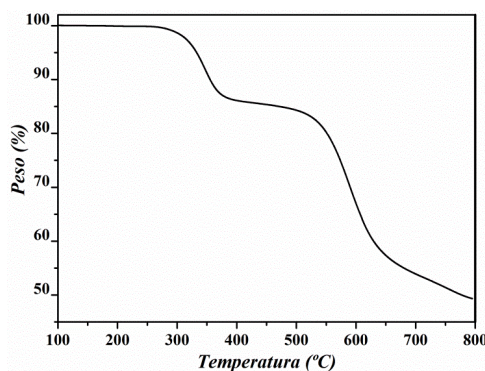


Figura 6.4. Curva integral de estabilidad térmica del SPEEK obtenida en atmósfera de nitrógeno.

El protocolo de sulfonación del PEEK llevado a cabo produce un SPEEK con un grado de sulfonación de $\sim 40\%$, que es soluble a temperatura ambiente en determinados disolventes orgánicos polares.

6.2.3. Preparación de las mezclas grafeno/agente compatibilizante

Como se mencionó anteriormente, para mejorar la dispersión del grafeno en la matriz PEEK se han empleado varios agentes compatibilizantes de naturaleza polimérica. Por ello, antes de llevar a cabo la preparación de los nanocompuestos, se mezcló el grafeno con el agente compatibilizante en disolución.

Se empleó una relación en peso grafeno/agente compatibilizante del 50/50 y se preparó una composición adicional del 70/30 en el caso particular del PEI y PEES. Las MGC se prepararon siguiendo el protocolo descrito a continuación: se prepararon simultáneamente una disolución del polímero con concentración ~ 40 g/L y una suspensión del grafeno con concentración ~ 20 g/L, empleando NMP como disolvente. Posteriormente, se mezclaron 50 mL o 30 mL de la disolución del polímero con 100 mL o 140 mL de la suspensión del grafeno para preparar la MGC 50/50 y 70/30, respectivamente. La mezcla fue tratada con punta de ultrasonidos durante 45 min, empleando un ciclo pulsado de 0,5 s y una amplitud del 50%. La mezcla se precipitó en agua destilada fría, excepto la preparada con el SPEEK que requiere del empleo de agua acidificada con H_2SO_4 (concentración 20% en volumen de H_2SO_4). El producto resultante se obtuvo mediante filtrado a vacío y se lavó exhaustivamente con agua desionizada para eliminar los residuos de NMP. Para facilitar el proceso de secado se efectuaron lavados adicionales empleando etanol. Finalmente, las nanocargas se secaron bajo vacío, aumentando progresivamente la temperatura desde 60 °C hasta 170 °C.

La nomenclatura asignada a las distintas nanocargas consta de la letra G seguida del nombre del polímero empleado como agente compatibilizante. A modo de ejemplo, la nanocarga preparada con SPEEK recibe el nombre de GSPEEK. En el caso particular de las nanocargas preparadas empleando PEES o PEI, donde se han preparados dos composiciones grafeno/compatibilizante, se ha añadido el número 1 o 2 a continuación del nombre de la nanocarga, indicando la composición 50/50 o 70/30, respectivamente.

6.2.4. Caracterización de las mezclas grafeno/agente compatibilizante

Las nanocargas han sido caracterizadas mediante TGA en atmósfera de nitrógeno, que permite estimar la composición real grafeno/polímero en la mezcla. Además, se ha evaluado el efecto que tiene la incorporación de polímero sobre la conductividad eléctrica del grafeno resultante y se han adquirido imágenes SEM de las MGC, para analizar la distribución del polímero a lo largo de la superficie del grafeno.

La determinación de la composición de las nanocargas preparadas como refuerzo en la matriz de PEEK es más complejo que en el caso de los grafenos modificados con cadenas cortas poliméricas de PE, PS o PP, descritos en los capítulos 4 y 5. Esto se debe a que, a diferencia del PE, PS y PP, los polímeros PEI, PEES, PSU y SPEEK no degradan por completo a 800 °C en atmósfera de nitrógeno, Figura 6.5.A. En consecuencia, el residuo obtenido a 800 °C para las nanocargas está constituido por el grafeno y por los residuos sólidos carbonizados de naturaleza aromática¹⁵⁻¹⁷ procedentes del agente compatibilizante. Por ello, la estimación de la composición polímero/grafeno en las distintas nanocargas requiere del análisis tanto de la curva integral de estabilidad térmica de la MGC como del polímero empleado en su preparación, Figura 6.5. Asumiendo que la pérdida de peso observada en la MGC se atribuye únicamente a la descomposición del agente compatibilizante, y considerando la pérdida de peso observada para el polímero, se estima la composición real para cada nanocarga. Para clarificar lo anteriormente expuesto, realizamos el cálculo de la composición para las nanocargas GPEES1 y GPEES2, que presentan una pérdida de peso del 28% y 18%, respectivamente. Teniendo en cuenta que el PEES muestra una pérdida de peso del 61%, se estima que el contenido en PEES es del 46% y del 31% para el GPEES1 y GPEES2, respectivamente.

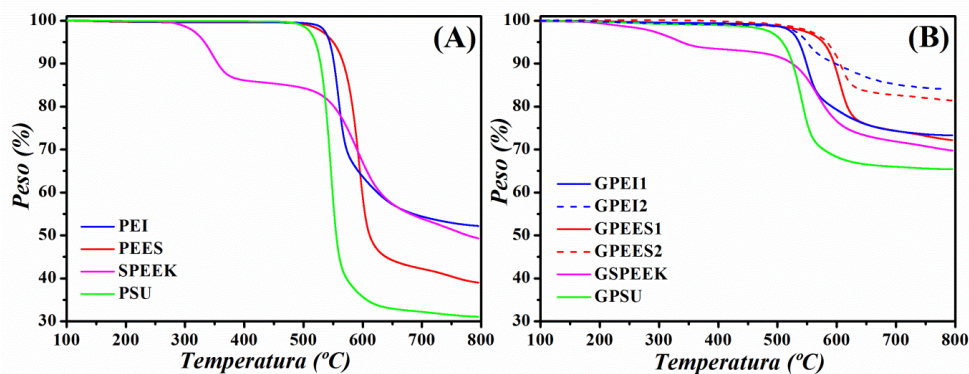


Figura 6.5. Curvas integrales de pérdida de peso en atmósfera de nitrógeno de los polímeros empleados como compatibilizantes (A) y de los grafenos modificados (B).

La composición estimada para cada una de las nanocargas se incluye en la Tabla 6.1 y ésta es próxima a la composición teórica esperada. Por tanto, el protocolo diseñado para modificar el grafeno, descrito en el apartado 6.2.3, garantiza el control de la composición en las MGC. Por otro lado, las curvas de TGA demuestran que la estabilidad térmica de la MGC está relacionada con la estabilidad intrínseca del polímero. El orden de estabilidad térmica de las MGCs es el mismo que el de los agentes compatibilizantes: PEES > PEI > PSU > SPEEK.

Tabla 6.1. Nomenclatura y composición real grafeno/polímero, determinada mediante TGA en atmósfera de nitrógeno, de las nanocargas preparadas en este estudio.

Nanocarga	Compatibilizante	% peso grafeno	%peso compatibilizante
GPEI1	PEI	45	55
GPEI2	PEI	67	33
GPEES1	PEES	54	46
GPEES2	PEES	69	31
GSPEEK	SPEEK	45	55
GPSU	PSU	51	49

El recubrimiento del grafeno con los distintos agentes compatibilizantes puede causar una disminución en la conductividad eléctrica del material. La Tabla 6.2 muestra los valores de conductividad medidos con la técnica de las cuatro puntas para las MGC y, además, incluye el valor del grafeno de partida. La conductividad eléctrica es siempre inferior para las MGC, en comparación con el AvanG. Además, su disminución es más acusada cuanto mayor es el contenido de compatibilizante (comparar valores de conductividad para GPEI1-GPEI2 o GPEES1-GPEES2). Esta disminución puede deberse a la presencia de polímero que recubre la superficie del grafeno y que impide los saltos electrónicos entre sus láminas. Comparando las conductividades de las distintas MGC con composición 50/50 se observa una mayor disminución en las que contienen PSU o SPEEK. Esto podría deberse a una mejor interacción grafeno/polímero que favorece un recubrimiento más homogéneo de la superficie del grafeno.

Tabla 6.2. Conductividad eléctrica de las nanocargas preparadas y el grafeno de partida.

Nanocarga	σ (S/cm)
AvanG	160
GPEI1	34,3
GPEI2	62,6
GPEES1	25,6
GPEES2	69,7
GSPEEK	14,5
GPSU	11,0

Con el objeto de evaluar la distribución del polímero a lo largo de la superficie del grafeno se han estudiado las MGC mediante SEM. La Figura 6.6 muestra imágenes de las MGC con composición 50/50 y las del grafeno de partida. El AvanG (Figura 6.6.A) presenta una estructura estratificada, típicamente atribuida al grafito turbostático, con superficie arrugada. Sin embargo,

en las imágenes B-D, observamos que la superficie del grafeno se encuentra recubierta de pequeñas bolas de naturaleza polimérica, atribuidas a la PEI, PEES o PSU, mientras que en el que tiene SPEEK como compatibilizante, Figura 6.6.E, se observan regiones totalmente lisas, asociadas al polímero. Las imágenes SEM sugieren un mayor grado de interacción grafeno/polímero en el caso de emplear SPEEK, ya que se observa la formación de una fina capa polimérica uniforme que recubre determinadas regiones del grafeno.

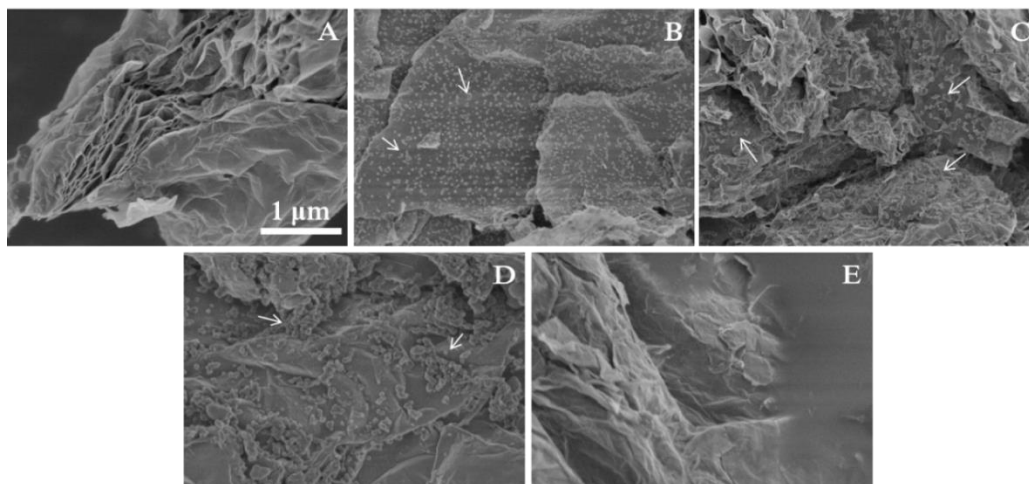


Figura 6.6. Imágenes SEM de las nanocargas: grafeno comercial de partida (A), GPEI1(B), GPEES1 (C), GPSU (D) y GSPEEK (E). La escala incluida en (A) se aplica a todas las imágenes.

6.3. Preparación de nanocompuestos

Se han preparado nanocompuestos de PEEK con concentraciones de grafeno comprendidas entre el 2 y el 5% en peso (porcentaje que no incluye la cantidad de compatibilizante incorporado) mediante un proceso de mezclado en dos etapas. Se han utilizado condiciones de preparación previamente optimizadas en un trabajo anterior del grupo para la dispersión de nanotubos de carbono en PEEK.¹⁸ En la primera etapa de mezclado, el PEEK en fase pulverulenta se mezcló físicamente con la nanocarga, y posteriormente se dispersó la mezcla en un pequeño volumen de etanol (~ 30 mL) con la ayuda de un baño de ultrasonidos durante 1h. A continuación, se secó la pre-mezcla hasta eliminar por completo el etanol. La segunda etapa de mezclado se llevó a cabo en fase fundida, empleando una mini-extrusora de doble husillo trabajando a 380 °C, 150 rpm y mezclando durante 20 min. Como muestras control se han preparado nanocompuestos de PEEK con grafeno comercial en ausencia de agente compatibilizante, utilizando las mismas

concentraciones mencionadas anteriormente. Además, con fines comparativos se han procesado PEEK y tres mezclas binarias de PEEK con un 5% en peso de PEI, PEES o SPEEK, empleando las mismas condiciones que los nanocompuestos. Se han preparado películas de espesor de 500 μm mediante prensado a 380 °C y posterior enfriamiento por debajo de la temperatura de transición vítrea del PEEK. La nomenclatura asignada a cada nanocompuesto es la siguiente: PEEK/nombre de la nanocarga empleada en su preparación (ver Tabla 6.1) seguido del contenido en grafeno, en porcentaje en peso, entre paréntesis. A modo de ejemplo, la muestra denominada PEEK/GPEI2(3%) es la muestra con contenido de grafeno del 3% en peso y preparada empleando GPEI2 (composición 70/30 grafeno/PEI) como nanocarga. La Tabla 6.3 muestra los nanocompuestos preparados y su contenido de grafeno y compatibilizante en porcentaje en peso.

Tabla 6.3. Nomenclatura de los nanocompuestos y su porcentaje en peso en grafeno y agente compatibilizante

Muestra	% peso grafeno	% peso compatibilizante
PEEK	0	0
PEEK/PEI	0	5
PEEK/PEES	0	5
PEEK/SPEEK	0	5
PEEK/G(2%)	2	0
PEEK/G(3%)	3	0
PEEK/G(4%)	4	0
PEEK/G(5%)	5	0
PEEK/GPEI1(2%)	2	2,4
PEEK/GPEI1(3%)	3	3,7
PEEK/GPEI1(4%)	4	4,9
PEEK/GPEI1(5%)	5	6,1
PEEK/GPEI2(3%)	3	1,5
PEEK/GPEI2(5%)	5	2,5
PEEK/GPEES1(2%)	2	1,7
PEEK/GPEES1(3%)	3	2,6
PEEK/GPEES1(4%)	4	3,4
PEEK/GPEES1(5%)	5	4,3
PEEK/GPEES2(3%)	3	1,3
PEEK/GPEES2(5%)	5	2,2
PEEK/GSPEEK(2%)	2	2,4
PEEK/GSPEEK(3%)	3	3,7
PEEK/GSPEEK(4%)	4	4,9
PEEK/GSPEEK(5%)	5	6,1
PEEK/GPSU(5%)	5	4,8

6.4. Morfología y propiedades de los nanocompuestos

Se ha evaluado la influencia de la modificación no covalente del grafeno con los distintos agentes compatibilizantes (PEI, PEES, PSU, y SPEEK) en el comportamiento de los nanocompuestos PEEK/grafeno. Para ello, se ha evaluado la dispersión del grafeno en cada tipo de nanocompuesto, empleando las microscopías SEM y TEM, y se ha realizado un estudio completo de la estabilidad térmica, propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de los materiales desarrollados. El objetivo es correlacionar las propiedades macroscópicas del sistema con su morfología y determinar qué agente compatibilizante proporciona nanocompuestos con un mejor balance de propiedades.

6.4.1. Morfología

Se ha investigado la dispersión de la nanocarga en la matriz polimérica mediante microscopías SEM y TEM, ya que ésta afecta directamente a las propiedades macroscópicas de los materiales. Además, se ha evaluado la dispersión del grafeno en los nanocompuestos PEEK/G, como muestra de referencia. La Figura 6.7 muestra las imágenes SEM correspondientes a las superficies crio-fracturadas de distintos nanocompuestos con un contenido en grafeno del 3% en peso. También se incluyen las imágenes del PEEK y la mezcla binaria PEEK/PEI, para evaluar los posibles cambios morfológicos desarrollados en el PEEK por la incorporación de PEI.

El PEEK, Figura 6.7.A, se caracteriza por presentar una superficie uniforme y lisa, al igual que la observada en la mezcla binaria PEEK/PEI, Figura 6.7.B. La incorporación del agente compatibilizante no genera cambios morfológicos ni la presencia de dos fases diferentes, indicando la miscibilidad de ambos componentes. En contraste, las imágenes SEM de los nanocompuestos, Figura 6.7 C-I, muestran superficies más rugosas e irregulares, con presencia de algunos aglomerados (indicados mediante elipses blancas) de tamaño variable en función de la muestra analizada. Los resultados indican que la dispersión del grafeno parece depender del tipo de agente compatibilizante. En el caso de los nanocompuestos PEEK/G(3%), PEEK/GPSU(3%) y PEEK/GPEES2(3%) se observan aglomerados de mayores dimensiones que en cualquiera de los otros nanocompuestos, indicando una peor dispersión del grafeno. Sin embargo, la incorporación de GPEI1, GPEES1, GSPEEK o GPEI2 (Figuras 6.7.D-F y H), da lugar a una mejor distribución de la carga, con aglomerados de menor tamaño. Este efecto es particularmente notorio en el caso de la muestra PEEK/GPEI1(3%), siendo ésta la muestra con mayor rugosidad de todas y la que presenta los aglomerados más pequeños. Esto sugiere que el empleo de PEI como agente de

compatibilización favorece la dispersión de las láminas de grafeno, especialmente al emplear la MGC con composición 50/50.

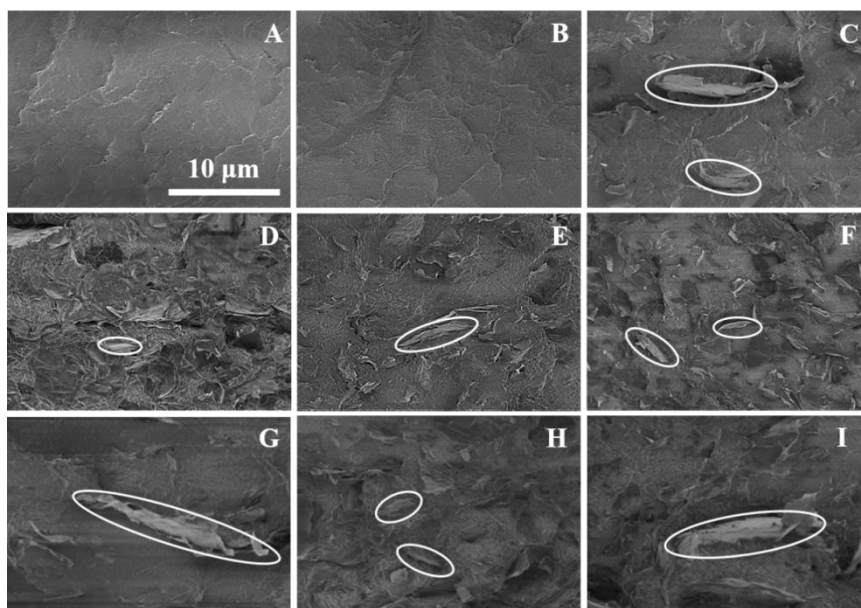


Figura 6.7. Imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas de las muestras: PEEK (A), PEEK/PEI (B), PEEK/G(3%) (C), PEEK/GPEI1(3%) (D), PEEK/GPEES1(3%) (E), PEEK/GSPEEK(3%) (F), PEEK/GPSU(3%) (G), PEEK/GPEI2(3%) (H) y PEEK/GPEES2(3%) (I). La escala incluida en (A) se aplica a todas las imágenes.

Para verificar que la dispersión favorable del GPEI1 no se limita a bajos contenidos de carga, la Figura 6.8 incluye las imágenes SEM obtenidas para los nanocompuestos PEEK/GPEI1 con distinta composición. Las imágenes muestran que existe una buena dispersión del grafeno para todas las composiciones evaluadas.

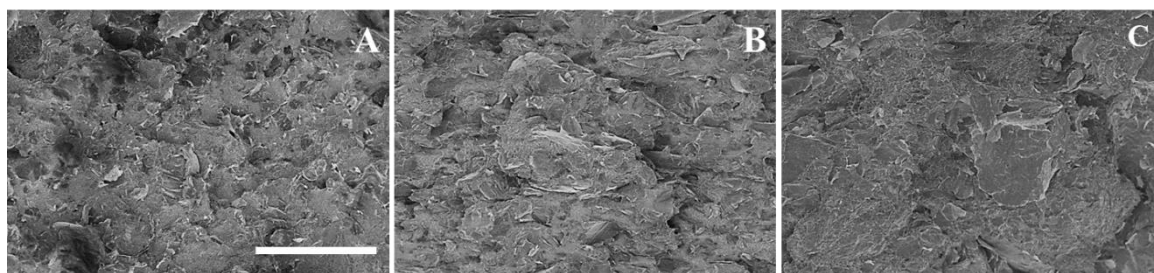


Figura 6.8. Imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas de PEEK/GPEI1: 2% (A), 3% (B) y 5% (C) de grafeno. La escala incluida en (A) es de 20 µm y se aplica a todas las imágenes.

Para obtener información acerca de la distribución del nanorefuerzo con mayor detalle se empleó TEM. La Figura 6.9 muestra las imágenes TEM para los nanocompuestos preparados con las MGC de composición 50/50 y con un contenido en grafeno del 3% en peso. En todas las muestras se observa la formación de una red de grafeno, compuesta por pequeños aglomerados (indicados con flechas amarillas) interconectados por aglomerados de mayor tamaño (indicados por elipses amarillas). Sin embargo, se ven diferencias significativas entre las muestras, que indican que la dispersión de la carga y su morfología (longitud y espesor) están relacionadas con el tipo de agente compatibilizante empleado.

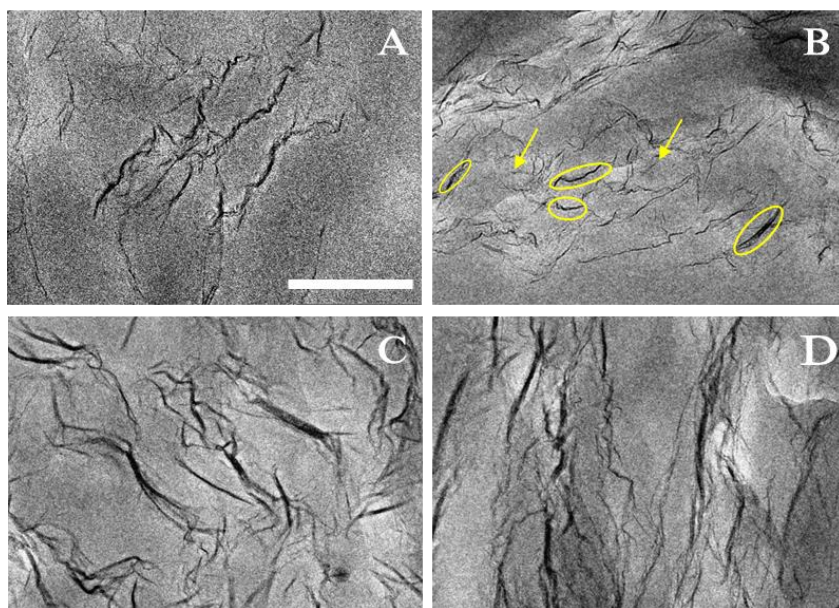


Figura 6.9. Imágenes TEM de finas secciones cortadas con ultra-crio microtomo de las muestras: PEEK/G(3%) (A), PEEK/GPEI1(3%) (B), PEEK/GSPEEK(3%) (C) y PEEK/GPEES1(3%) (D). La escala mostrada en la imagen (A) es de 200 nm y se aplica a todas las imágenes.

En el caso particular de la muestra PEEK/GPEI1(3%) se observa que los aglomerados son más cortos, finos y menos abundantes que los presentes en el resto de los nanocompuestos. Estos resultados indican que el empleo de la PEI como agente compatibilizante favorece una dispersión más homogénea de la carga que la obtenida en el caso de PEES o SPEEK.

6.4.2. Estabilidad térmica

El efecto de la incorporación de AvanG (G) o de las MGC en la estabilidad térmica de los nanocompuestos se ha evaluado mediante TGA en atmósfera de nitrógeno y de aire. La Figura 6.10 incluye las curvas integrales y diferenciales obtenidas en ambas atmósferas para el PEEK y sus nanocompuestos con 5% de grafeno modificado (MGC con composición 50/50) y sin modificar. La forma de las curvas integrales y diferenciales indica que el mecanismo de degradación varía en función de la atmósfera empleada.

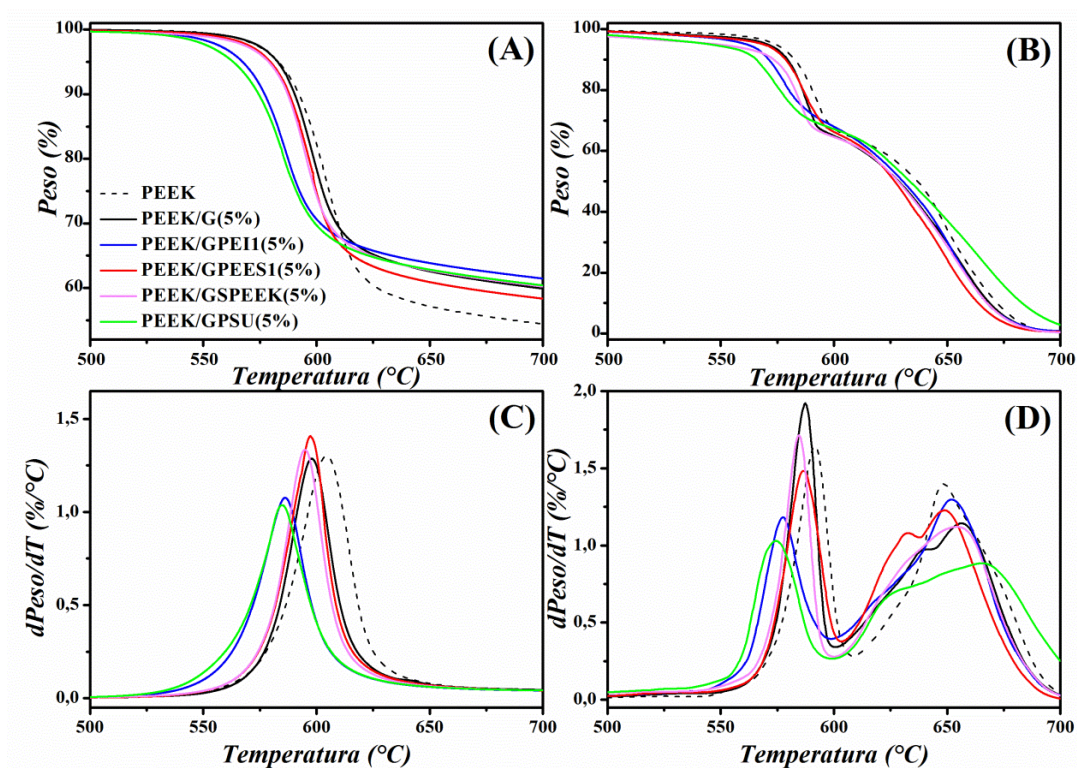


Figura 6.10 Curvas integrales (A-B) y diferenciales (C-D) de estabilidad térmica para los nanocompuestos de PEEK bajo atmósfera de nitrógeno (A y C) y de aire (B y D). La leyenda incluida en (A) se aplica a todas las gráficas.

En atmósfera inerte, Figura 6.10.A y C, las curvas termogravimétricas, tanto de los nanocompuestos como del PEEK, presentan una única etapa de descomposición, independientemente del tipo de nanocarga incorporada. Esta etapa se asocia a procesos de descarboxilación, descarbonilación y deshidratación, que dan lugar a la formación de grupos fenol, CO_2 y agua.^{19,20} Los resultados indican que incluso a 800 °C no se produce la degradación

completa de las muestras. En el caso del PEEK se obtiene un residuo sólido del 50% en peso, constituido por distintos compuestos con estructura aromática,^{1,19-22} mientras que los nanocompuestos presentan un porcentaje de residuo superior debido a la presencia del grafeno. La cantidad de residuo en los nanocompuestos varía en función de la nanocarga empleada (Figura 6.10.A) pese a que el contenido de grafeno en todas ellas es equivalente. Esta dependencia entre la cantidad de residuo y la nanocarga empleada sugiere que la composición del residuo está influenciada por la naturaleza química del agente compatibilizante. Respecto a la estabilidad térmica de los nanocompuestos en comparación con la del PEEK, se observa que está estrechamente vinculada al tipo de agente compatibilizante empleado, efecto que se evaluará extensamente a lo largo de este apartado.

En cuanto a las curvas de degradación obtenidas en atmósfera de aire, Figura 6.10. B y D, éstas indican que la descomposición de la matriz polimérica transcurre en dos etapas consecutivas. En la primera etapa se produce la escisión homolítica aleatoria de las cadenas poliméricas a través de los enlaces éter y carbonilo,²³ mientras que en la segunda etapa se produce una ramificación que genera el entrecruzamiento del material²⁴ seguido de la combustión completa de las especies generadas. La mayor pérdida de peso, en torno al 60%, tiene lugar en la segunda etapa de descomposición, y se atribuye a la oxidación completa de los componentes generados en la primera etapa. Cabe destacar que en atmósfera de aire, a diferencia de la de nitrógeno, se produce la degradación completa tanto de la matriz polimérica como del grafeno una vez superados los 700 °C.

Como parámetros indicativos de la estabilidad térmica se han seleccionado la $T_{5\%}$, obtenida de la curva integral, y la $T_{máx}$ de la curva diferencial. En atmósfera de aire, se distingue entre $T_{máx1}$ y $T_{máx2}$, asociadas a la primera y segunda etapas de descomposición, respectivamente. La Tabla 6.4 recoge las temperaturas de degradación para el PEEK y sus nanocompuestos e incluye los parámetros obtenidos para los distintos polímeros empleados como agentes compatibilizantes (PEI, PEES, SPEEK y PSU). Para facilitar la evaluación del efecto ejercido por las distintas MGC sobre la estabilidad térmica del PEEK, se ha representado la evolución de las $T_{5\%}$ y $T_{máx}$ para cada familia de nanocompuestos en función del contenido en grafeno, Figura 6.11.

Tabla 6.4. Parámetros característicos de estabilidad térmica del PEEK y de sus nanocompuestos en atmósfera de nitrógeno y de aire obtenidas a 10 °C/min.

Muestra	Nitrógeno		Aire		
	T _{5%} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{5%} (°C)	T _{máx1} (°C)	T _{máx2} (°C)
PEEK	582	604	574	591	648
PEI	527	544	530	548	630
PEES	554	590	533	594	652
SPEEK	330	551	310	-	616
PSU	512	538	510	540	625
PEEK/G(2%)	581	597	575	589	663
PEEK/G(3%)	580	597	575	592	671
PEEK/G(4%)	581	597	572	587	664
PEEK/G(5%)	583	598	571	587	657
PEEK/GPEI1(2%)	574	592	569	585	667
PEEK/GPEI1(3%)	572	590	566	582	657
PEEK/GPEI1(4%)	568	589	559	577	641
PEEK/GPEI1(5%)	567	586	561	577	652
PEEK/GPEI2(3%)	578	596	571	587	664
PEEK/GPEI2(5%)	576	592	567	583	661
PEEK/GPEES1(2%)	580	600	573	591	665
PEEK/GPEES1(3%)	581	598	571	589	672
PEEK/GPEES1(5%)	580	597	569	586	649
PEEK/GPEES2(3%)	580	596	571	588	660
PEEK/GPEES2(5%)	583	599	569	589	667
PEEK/GSPEEK(2%)	579	597	558	588	642
PEEK/GSPEEK(3%)	578	597	561	586	648
PEEK/GSPEEK(4%)	579	596	553	585	639
PEEK/GSPEEK(5%)	579	595	549	584	655
PEEK/GPSU(5%)	563	584	546	574	666

En atmósfera de nitrógeno la degradación del PEEK comienza a 582 °C y su T_{máx} es 604 °C. La Figura 6.11.A muestra que la incorporación de las MGC, independientemente del agente compatibilizante, da lugar a una disminución en la estabilidad térmica del nanocompuesto. Por el contrario, la incorporación del grafeno sin compatibilizante no parece alterar la estabilidad térmica de la matriz. Los resultados obtenidos para los nanocompuestos PEEK/G corroboran las observaciones SEM que indican que la dispersión del grafeno no es lo suficientemente homogénea como para que exista un efecto barrera, responsable de la estabilización térmica.²⁵ En los nanocompuestos preparados con MGC se observa una disminución tanto de la T_{5%} como de la

$T_{\text{máx}}$, siendo este efecto más acusado en GPEI1 y GPSU, donde se alcanzan disminuciones de la $T_{5\%}$ comprendidas entre 10 y 20 °C.

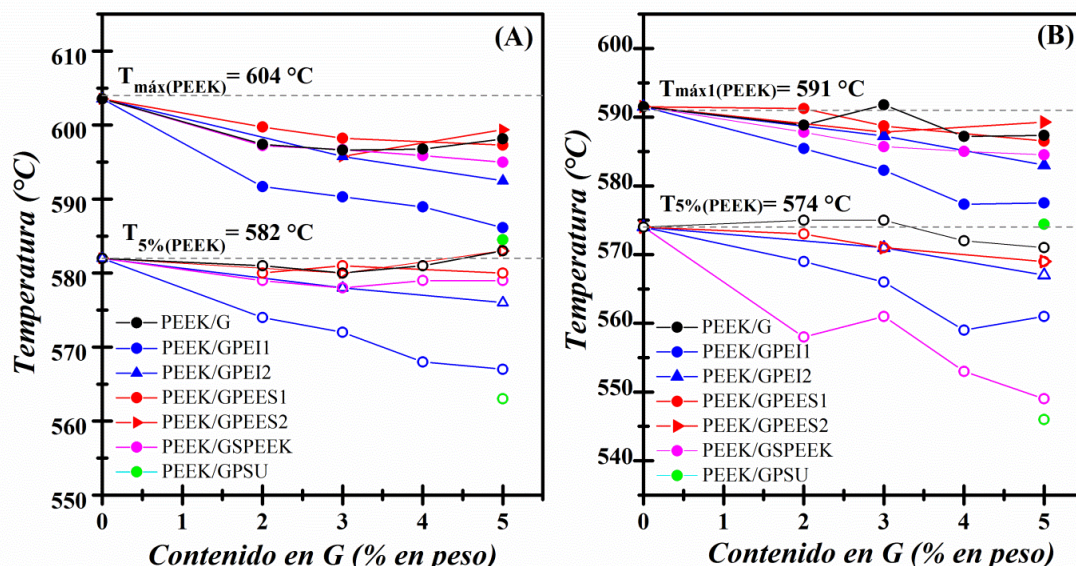


Figura 6.11. Evolución de la temperatura inicial de descomposición, $T_{5\%}$ (símbolos abiertos), y temperatura de máxima velocidad de degradación, $T_{\text{máx}}$ (símbolos sólidos), respecto al contenido en grafeno para los nanocompuestos preparados, bajo atmósfera de nitrógeno (A) y de aire (B). Los valores para el PEEK se han señalado con una línea discontinua.

La motivación para incorporar un tercer componente en los sistemas PEEK/G reside en favorecer la dispersión del grafeno para obtener nanocompuestos con propiedades macroscópicas mejoradas. Sin embargo, los resultados de estabilidad térmica indican lo contrario, pues se observa una desestabilización al incorporar los agentes compatibilizantes. Para explicar esto es necesario tener en cuenta que el agente compatibilizante ejerce dos efectos antagónicos sobre la estabilidad térmica del sistema. Por un lado, facilita la dispersión del grafeno en el seno del PEEK, lo que favorece el desarrollo del efecto barrera. Por otra parte, la estabilidad térmica de los agentes compatibilizantes es inferior a la del PEEK, por lo que, es posible que los productos de descomposición del agente compatibilizante interaccionen químicamente con las cadenas del PEEK, acelerando su descomposición. Los resultados mostrados en la Figura 6.11 sugieren que este segundo efecto prevalece sobre el primero.

Adicionalmente, se ha evaluado el efecto que tiene la composición de la nanocarga sobre la estabilidad del nanocompuesto. En el caso de las nanocargas preparadas con el agente

compatibilizante más estable térmicamente, GPEES1 y GPEES2, se observa que apenas hay diferencias entre los parámetros de estabilidad térmica obtenidos para sus nanocompuestos. En contraposición, para los nanocompuestos con GPEI1 o GPEI2 la estabilidad térmica es sensible al contenido de PEI en la nanocarga, siendo el nanocompuesto menos estable a medida que aumenta la cantidad de PEI. Estos resultados ponen de manifiesto que la estabilidad térmica del nanocompuesto guarda relación con la estabilidad térmica intrínseca del compatibilizante.

Los resultados en atmósfera de aire son similares a los obtenidos en atmósfera inerte. El PEEK comienza a degradar a 574 °C y la incorporación de G no afecta de forma significativa a su estabilidad térmica. Por otro lado, la incorporación de los agentes compatibilizantes disminuye la estabilidad térmica de los nanocompuestos, siendo esta desestabilización dependiente del tipo de MGC empleada y más acusada que en el caso de realizar los experimentos en atmósfera de nitrógeno. En este caso, las nanocargas que producen una mayor desestabilización son: GPEI1, GPSU y GSPEEK.

Los resultados indican que la estabilidad térmica de los nanocompuestos PEEK/GSPEEK está fuertemente influenciada por el tipo de atmósfera empleada durante el ensayo. Para estos nanocompuestos se observa una disminución de la $T_{5\%}$ de hasta 30 °C en atmósfera de aire respecto a la atmósfera inerte, mientras que para el resto de nanocompuestos esta diferencia es mucho menor, entre 6 y 11 °C, dependiendo del nanocompuesto analizado. La diferencia en estabilidad térmica para los nanocompuestos preparados con SPEEK en función de la atmósfera sugiere que la degradación de las cadenas del PEEK se ve acelerada por la escisión de los grupos sulfónico del SPEEK (catálisis ácida),²⁶ que está especialmente favorecida en atmósfera de aire.²⁷

En resumen, de los resultados anteriores podemos asumir que la estabilidad térmica de los nanocompuestos no se ve afectada por el contenido de grafeno, pero sí por el contenido y tipo de agente compatibilizante empleado.

6.4.3. Conductividad eléctrica

Entre los objetivos principales de este trabajo se encuentra el desarrollo de nanocompuestos de PEEK/grafeno con conductividad eléctrica. En el caso de las estrategias de recubrimiento de grafeno descritas en este capítulo no se espera un deterioro en la calidad estructural del grafeno, a diferencia de lo que produce la modificación covalente. La Tabla 6.5 muestra los valores de conductividad eléctrica para los distintos nanocompuestos.

Tabla 6.5. Conductividad eléctrica intrínseca (σ) de los nanocompuestos.

Muestra	σ (S/cm)
PEEK/G(2%)	-
PEEK/G(3%)	$1,8 \times 10^{-6}$
PEEK/G(4%)	$1,7 \times 10^{-4}$
PEEK/G(5%)	$4,0 \times 10^{-3}$
PEEK/GPEI1(2%)	$3,1 \times 10^{-7}$
PEEK/GPEI1(3%)	$2,4 \times 10^{-4}$
PEEK/GPEI1(4%)	$8,5 \times 10^{-4}$
PEEK/GPEI1(5%)	0,021
PEEK/GPEI2(3%)	$3,8 \times 10^{-6}$
PEEK/GPEI2(5%)	$2,5 \times 10^{-3}$
PEEK/GPEES1(2%)	-
PEEK/GPEES1(3%)	$7,0 \times 10^{-6}$
PEEK/GPEES1(4%)	$9,8 \times 10^{-5}$
PEEK/GPEES1(5%)	$2,1 \times 10^{-3}$
PEEK/GPEES2(3%)	$1,9 \times 10^{-6}$
PEEK/GPEES2(5%)	0,012
PEEK/GSPEEK(2%)	-
PEEK/GSPEEK(3%)	$1,2 \times 10^{-5}$
PEEK/GSPEEK(4%)	0,012
PEEK/GSPEEK(5%)	0,022
PEEK/GPSU(5%)	$9,5 \times 10^{-5}$

Los resultados muestran que, en la mayoría de los casos, es necesario incorporar una cantidad de grafeno superior al 2% en peso para obtener valores de conductividad detectable mediante la técnica de las cuatro puntas (límite de detección $\sim 10^{-7}$ S/cm). La Figura 6.12 muestra la variación del valor de conductividad eléctrica para cada familia de nanocompuestos en función del contenido de grafeno. Se observa que el valor de conductividad depende del contenido en grafeno y del tipo de agente compatibilizante.

Entre los nanocompuestos desarrollados hay materiales con baja conductividad eléctrica, con posible aplicación como disipadores de carga electrostática (conductividad mínima requerida $> 10^{-8}$ S/cm),¹ mientras que otros presentan una conductividad eléctrica mayor y podrían aplicarse en apantallamiento electromagnético, donde se requiere valores de conductividad más elevados.

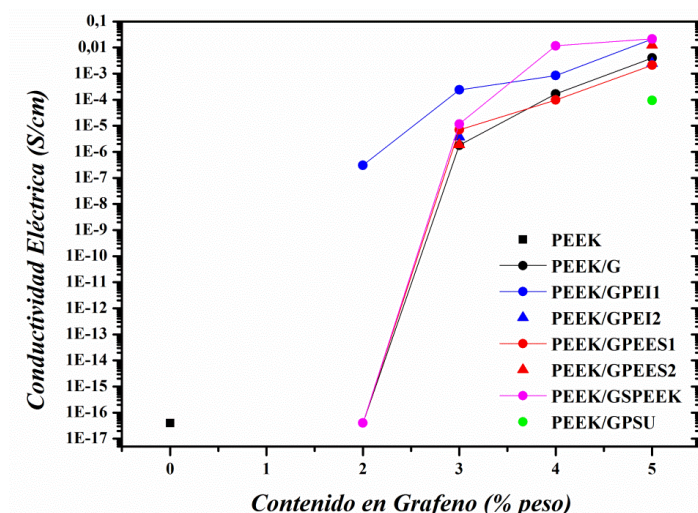


Figura 6.12. Conductividad eléctrica frente al contenido en grafeno en % en peso de los nanocompuestos. El valor de la conductividad eléctrica del PEEK incluido en la gráfica fue proporcionado por la casa comercial³ y se ha asumido que la conductividad de los nanocompuestos con un contenido en grafeno igual al 2% en peso, salvo para el preparado con GPEI1, es equivalente a la del PEEK.

El análisis en detalle de los resultados incluidos en la Tabla 6.5 o en la Figura 6.12 sugiere que GPEI1 y GSPEEK son los mejores compatibilizantes para obtener nanocompuestos con propiedades de conductividad eléctrica. Particularmente, la nanocarga GPEI1 se distingue del resto porque la incorporación de un 2% en peso de grafeno proporciona un nanocompuesto con conductividad eléctrica mensurable, siendo la nanocarga con el límite de percolación más bajo. Estos resultados concuerdan con los de SEM y TEM, donde se observa una dispersión del GPEI1 mucho más favorable que en el resto de nanocargas evaluadas, lo que facilita la formación de una red conductora a lo largo de la matriz polimérica. Los nanocompuestos preparados con GSPEEK destacan debido a que una vez superado el límite de percolación ($> 3\%$ en peso de grafeno), presentan los mayores valores de conductividad eléctrica. Por ejemplo, la conductividad eléctrica de la muestra PEEK/GSPEEK(4%), $1,2 \times 10^{-2}$ S/cm, es significativamente superior a la observada para el nanocompuesto PEEK/GPEI1(4%) y dos órdenes de magnitud mayor que la medida para el PEEK/G(4%).

Los resultados de conductividad eléctrica están estrechamente relacionados con las observaciones morfológicas descritas en el apartado 6.4.1, tal y como se explica a continuación. La conductividad eléctrica es muy sensible a la dispersión del grafeno, especialmente en las inmediaciones al límite de percolación, tal y como se demostró en el capítulo 5. Las imágenes

TEM (Figura 6.9) indican que la nanocarga GPEI1 es la que mejor se dispersa, lo que justifica que a bajos contenidos de grafeno, sean sus nanocompuestos los que presentan mayor conductividad. No obstante, a contenidos de grafeno superiores al 3% en peso, los nanocompuestos preparados con GSPEEK son los más conductores. Este comportamiento no puede justificarse solamente en términos de dispersión, ya que en tal caso cabría esperar que los nanocompuestos con GPEI1 fueran los más conductores para todo el intervalo de composiciones evaluado. Para explicar este comportamiento es necesario considerar la longitud de los aglomerados de grafeno en función del agente compatibilizante empleado. Este parámetro adquiere relevancia una vez se ha formado la red conductora de grafeno en el seno de la matriz, ya que la circulación de los electrones se ve ralentizada en los puntos de contacto entre agregados de grafeno, lo que disminuye el valor absoluto de conductividad del nanocompuesto. Es lógico esperar que estos puntos de contacto sean menos abundantes en los nanocompuestos con aglomerados de mayor longitud y esta afirmación es coherente con las observaciones morfológicas y los valores de conductividad eléctrica medidos para los distintos nanocompuestos. En efecto, las imágenes TEM, Figura 6.9, indican una mayor longitud de los aglomerados al emplear SPEEK que PEI, lo que explica que una vez superado el límite de percolación sean los nanocompuestos PEEK/GSPEEK los más conductores.

Por otro lado, los resultados de conductividad eléctrica de los nanocompuestos preparados empleando PEES como agente compatibilizante no difieren significativamente de los valores obtenidos para los nanocompuestos PEEK/G. Finalmente, la PSU se descarta como un agente compatibilizante efectivo, ya que la muestra PEEK/GPSU(5%) presenta conductividades que son dos órdenes de magnitud inferiores a la medida para el nanocompuesto PEEK/G(5%). Nuevamente, estos resultados son coherentes con los resultados descritos el apartado 6.4.1, donde quedó indicado que la incorporación de GPSU no favorece la dispersión del grafeno.

Por último, se observa una dependencia de la conductividad eléctrica con la composición grafeno/agente compatibilizante de la nanocarga empleada. Comparando los valores de los nanocompuestos de la serie PEEK/GPEI1 y PEEK/GPEI2 se observa que la conductividad es superior en el caso de la nanocarga con mayor contenido en compatibilizante (GPEI1). Estos resultados se atribuyen a la mejora observada en la dispersión del grafeno al aumentar la concentración del compatibilizante en la nanocarga, Figura 6.7.

El balance general de resultados permite realizar una primera selección de agentes compatibilizantes. Las nanocargas seleccionadas son aquellas preparadas con PEI, SPEEK y

PEES con composición grafeno/compatibilizante 50/50, ya que esta composición proporciona mejores resultados de conductividad eléctrica.

6.4.4. Comportamiento térmico

El efecto ejercido por la incorporación de las nanocargas seleccionadas sobre el comportamiento de fusión y cristalización de la matriz PEEK se evaluó mediante DSC, empleando las condiciones dinámicas descritas en el capítulo 3.

La cristalinidad desarrollada en matrices poliméricas semicristalinas influye de forma significativa sobre las propiedades mecánicas del material. Por ello es crucial evaluar el efecto ejercido por la nanocarga sobre el proceso de cristalización. La incorporación de nanocargas puede dar lugar tanto a efectos de nucleación como de confinamiento, dos efectos independientes que repercuten de forma opuesta sobre la cristalización de polímeros. Por un lado, las nanocargas pueden proporcionar centros de nucleación que favorezcan y faciliten la formación de cristales, acelerando el proceso de cristalización y aumentando la temperatura de cristalización (T_c). Por otro lado, la formación de una red uniforme y homogénea de la nanocarga en la matriz puede generar importantes restricciones en el movimiento de las cadenas, ralentizando el proceso de cristalización y disminuyendo la T_c respecto a la de la matriz polimérica pura. La Tabla 6.6 recoge las T_c , T_m y grado de cristalinidad (χ) del PEEK y su nanocompuestos, así como los valores de las mezclas binarias PEEK/agente compatibilizante.

Los resultados indican que la fusión de los nanocompuestos tiene lugar a temperaturas ligeramente inferiores a la del PEEK, independientemente del ciclo de calentamiento evaluado. Esta pequeña disminución en la T_m con la incorporación de las distintas nanocargas sugiere la formación de cristales más pequeños o con menor perfección cristalina. Respecto al comportamiento de cristalización, se observa una disminución de la T_c para todos los nanocompuestos con respecto a la matriz pura. Esta disminución es, en todos los casos, más evidente a bajos contenidos de grafeno (2% en peso), donde se observa una disminución de ~ 5 °C. El aumento de la cantidad de grafeno en el nanocompuesto produce un aumento de la T_c , sin llegar a alcanzar el valor del PEEK. La Figura 6.13 muestra, a modo de ejemplo, las exotermas de cristalización obtenidas para la familia de nanocompuestos PEEK/GPEI1, ya que el resto de familias de nanocompuestos presenta un comportamiento análogo.

Tabla 6.6. Parámetros térmicos determinados por DSC para el PEEK, sus nanocompuestos y las mezclas binarias PEEK/agente compatibilizante. T_m y T_c son la temperatura de fusión y cristalización, respectivamente; mientras que χ_m y χ_c son el grado de cristalinidad determinado de la endoterma de fusión y exoterma de cristalización, respectivamente.

Muestra	1 ^{er} Calentamiento		Enfriamiento		2 ^o Calentamiento	
	T_m (°C)	χ_m (%)	T_c (°C)	χ_c (%)	T_m (°C)	χ_c (%)
PEEK	346,3	37	305,3	40	344,5	40
PEEK/PEI	341,5	36	299,6	42	341,4	42
PEEK/PEES	343,2	37	300,8	40	343,2	43
PEEK/SPEEK	341,5	37	290,0	43	339,4	40
PEEK/G(2%)	340,2	33	300,5	36	341,2	34
PEEK/G(3%)	342,0	34	304,3	35	342,9	34
PEEK/G(4%)	341,2	34	302,8	35	341,9	35
PEEK/G(5%)	341,5	34	304,1	37	341,9	37
PEEK/GPEI1(2%)	340,7	33	301,8	37	342,4	33
PEEK/GPEI1(3%)	340,7	34	303,1	37	341,7	37
PEEK/GPEI1(4%)	340,0	35	302,6	35	340,7	35
PEEK/GPEI1(5%)	340,2	34	303,1	33	340,4	33
PEEK/GPEES1(2%)	339,5	33	298,8	33	340,4	33
PEEK/GPEES1(3%)	340,9	34	302,1	35	341,4	36
PEEK/GPEES1(4%)	341,3	36	303,6	36	341,9	36
PEEK/GPEES1(5%)	342	35	303,5	34	341,9	37
PEEK/GSPEEK(2%)	341,7	35	300,1	37	341,4	36
PEEK/GSPEEK(3%)	340,8	34	301,5	34	340,7	36
PEEK/GSPEEK(4%)	342,7	38	304,3	36	342,2	38
PEEK/GSPEEK(5%)	340,8	38	304,6	33	340,7	37

La variación de T_c en función del contenido de grafeno indica que, para todas las composiciones analizadas, el efecto de confinamiento prevalece frente al efecto nucleante en el proceso de cristalización. Estos resultados concuerdan con trabajos publicados en la literatura,^{9,28} donde se observa una disminución de la T_c en nanocompuestos de PEEK/G. Sin embargo, es interesante destacar que el efecto nucleante ejercido por las nanopartículas adquiere mayor relevancia, sin llegar a superar al efecto de nanoconfinamiento, cuando el contenido en grafeno es

≥ 3 % en peso. Por otra parte, se observa que, en todos los casos, la incorporación de grafeno da lugar a una disminución de la cristalinidad.

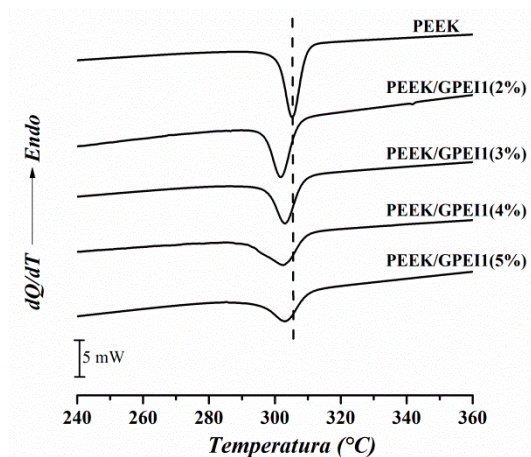


Figura 6.13. Exotermas de cristalización de los nanocompuestos PEEK/GPEI1 obtenidas mediante enfriamiento desde el fundido a 10 °C/min.

Además de evaluar el efecto ejercido por la incorporación del grafeno, es importante examinar el efecto ejercido por la incorporación del agente compatibilizante sobre la cristalización del PEEK. Para ello, se han evaluado las exotermas de cristalización para las distintas mezclas binarias PEEK/agente compatibilizante preparadas en este estudio que incorporan un contenido de compatibilizante igual al 5% en peso, Figura 6.14. Los resultados indican que la T_c del PEEK disminuye con la incorporación de PEES, PEI o SPEEK, mientras que el grado de cristalinidad permanece constante, independientemente del compatibilizante (Tabla 6.6). En particular, la T_c disminuye 5 °C con la incorporación de un 5% de PEI o PEES, llegando a disminuir hasta 10 °C con la incorporación de un 5% de SPEEK. Además, la incorporación de este último produce un ensanchamiento del pico de cristalización mayor que la PEI o PEES. La disminución en la velocidad de cristalización es un comportamiento típico en mezclas poliméricas miscibles, donde uno de los polímeros es amorfo^{29,30} y puede explicarse considerando las fuertes interacciones desarrolladas entre ambos componentes de la mezcla, que disminuyen la movilidad global de las cadenas poliméricas, lo que ralentiza el proceso de cristalización. La mayor disminución en la T_c del PEEK al incorporar el SPEEK sugiere el desarrollo de interacciones más favorables PEEK/SPEEK que las alcanzadas al emplear PEI o PEES, probablemente debido a la mayor similitud estructural entre el PEEK y el SPEEK.

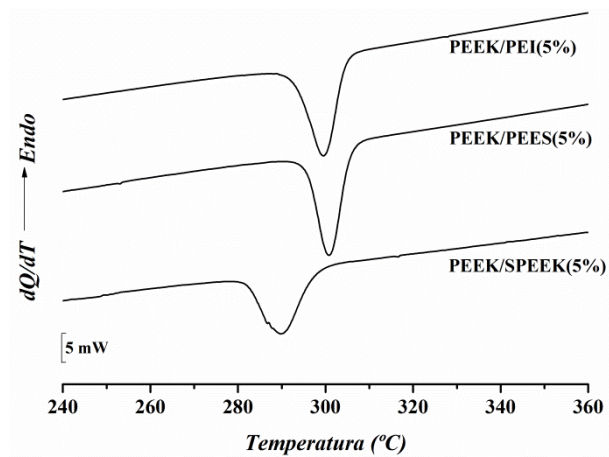


Figura 6.14. Exotermas de cristalización de las mezclas binarias PEEK/agente compatibilizante obtenidas mediante enfriamiento desde el fundido a 10 °C/min.

Por otro lado, para los nanocompuestos PEEK/GPEI1 y PEEK/GPEES1 se observa una disminución de la velocidad de cristalización tanto más acusada al aumentar el contenido de compatibilizante, siendo consistente con estudios previos sobre mezclas binarias poliméricas PEEK/PEI o PEEK/PEES.^{29,30} Estos resultados también se asemejan a los publicados para nanocompuestos de PEEK con nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) previamente envueltos en agentes compatibilizantes PEES o PEI.^{11,31}

De los resultados descritos anteriormente podemos concluir que la ralentización del proceso de cristalización en los nanocompuestos de PEEK se debe a dos factores, i) el confinamiento provocado por la nanocarga y ii) el efecto del compatibilizante, ya que ambos restringen la movilidad de las cadenas de PEEK. No obstante, la moderada disminución del porcentaje cristalino desarrollado en los nanocompuestos únicamente puede atribuirse a la presencia del grafeno, siendo la cristalinidad independiente de la naturaleza del agente compatibilizante.

6.4.5. Propiedades mecánicas

El efecto ejercido por la incorporación del grafeno o las MGC seleccionadas sobre las propiedades mecánicas del PEEK se evaluó mediante ensayos mecanodinámicos. Los resultados obtenidos respecto al módulo de almacenamiento (E') para los nanocompuestos con un contenido en grafeno del 2% y 4% se incluyen en la Figura 6.15.

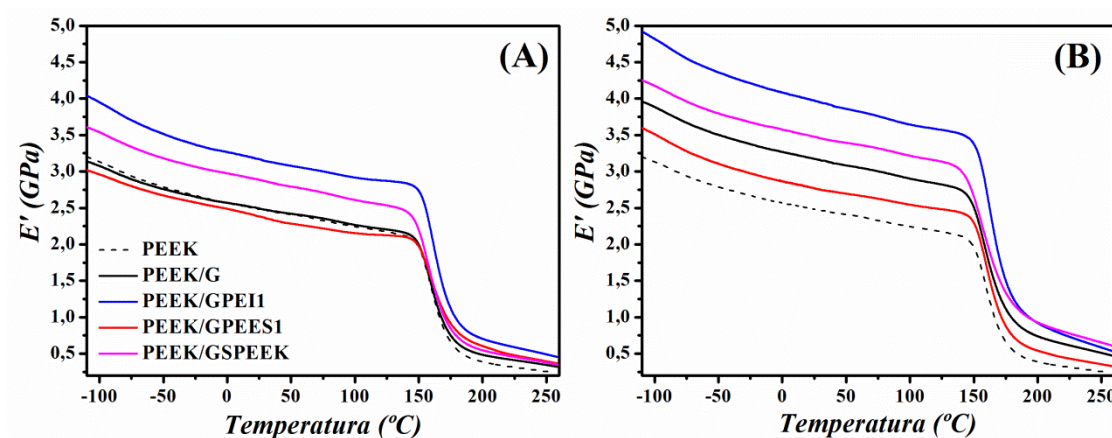


Figura 6.15. Evolución del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el PEEK y sus nanocompuestos seleccionados con contenido en grafeno del 2% (A) y del 4% (B). La leyenda incluida en (A) aplica a las dos gráficas.

Para todas las muestras se observa una disminución de E' al aumentar la temperatura, siendo esta disminución especialmente abrupta en las proximidades de la transición vítrea de la matriz polimérica. Al incorporar un 2% en grafeno, únicamente se observan mejoras en el módulo con la incorporación de GPEI1 y GSPEEK, siendo especialmente significativo en el caso de la primera. Incluso se observa un ligero deterioro en las propiedades mecánicas con la incorporación del GPEES1, mientras que la incorporación de AvanG no altera el comportamiento mecánico del PEEK. El pobre efecto reforzante ejercido por el grafeno sin compatibilizante es consistente con las observaciones morfológicas descritas en el apartado 6.4.1. No obstante, al aumentar el contenido en grafeno al 4%, se observa que el valor del módulo, independientemente de la temperatura, es siempre superior para los nanocompuestos que para el PEEK. Nuevamente, el nanocompuesto con mayor módulo E' es el preparado con GPEI1, seguido del GSPEEK. Las mejoras descritas en el módulo de almacenamiento para las distintas nanocargas únicamente puede atribuirse al efecto de refuerzo del grafeno, ya que el porcentaje cristalino determinado mediante DSC es siempre inferior para los nanocompuestos que para el PEEK.

Para evaluar con mayor detalle el efecto ejercido por cada una de las nanocargas, la Tabla 6.7 incluye los valores del E' a 25 °C para cada muestra, su incremento respecto al valor del PEEK y el valor de la temperatura de transición vítrea, T_g , determinado a partir de la curva de $\tan \delta$.

Tabla 6.7. Parámetros determinados de los ensayos mecanodinámicos para el PEEK y sus nanocompuestos.

Muestra	E' _{25°C} (GPa)	ΔE' _{25°C} (%)	T _g (°C)
PEEK	2,48	-	169
PEEK/G(2%)	2,49	0,4	168
PEEK/GPEI1(2%)	3,18	28	168
PEEK/GPEES1(2%)	2,38	-4	166
PEEK/GSPEEK(2%)	2,88	16	168
PEEK/G(4%)	3,17	28	167
PEEK/GPEI1(4%)	3,97	60	169
PEEK/GPEES1(4%)	2,77	12	168
PEEK/GSPEEK(4%)	3,48	40	167

No se observan variaciones significativas en la T_g independientemente del tipo y concentración de nanocarga incorporada. Respecto al valor del E' a 25 °C, se observa un aumento del 28% y 60% con la incorporación de un 2% y 4% de GPEI1, respectivamente. La nanocarga GSPEEK también proporciona mejoras en el valor del módulo, aunque en menor extensión que las obtenidas con el GPEI1. En contraposición, el GPEES1 apenas genera mejoras en el módulo, siendo incluso superadas por la incorporación de un 4% en AvanG. El excelente efecto ejercido por la nanocarga GPEI1 sobre las propiedades mecánicas es coherente con los cambios morfológicos previamente descritos

El balance general de propiedades eléctricas y mecánicas destaca a los agentes compatibilizantes PEI y SPEEK como los más efectivos en la obtención de nanocompuestos multifuncionales PEEK/G.

6.5. Preparación de sistemas jerárquicos

Algunos de los nanocompuestos de PEEK que presentan un mejor balance de propiedades se han explorado para desarrollar sistemas jerárquicos. Se han preparado sistemas multicapas donde se combina tejido de fibra de carbono (FC) (refuerzo en la microescala) y nanocompuestos de PEEK/GPEI1(3%) o PEEK/GSPEEK(5%) (donde el grafeno es el refuerzo a escala nanométrica). Los sistemas multicapas constan de 10 capas de nanocompuesto alternadas con 9 capas de tejido de FC. Para ello, inicialmente se prepararon los nanocompuestos de PEEK con GPEI1 o GSPEEK siguiendo el proceso descrito en el apartado 6.3 de este capítulo. A continuación, se apilaron manualmente las distintas capas que constituyen el material multicapa y se consolidó su estructura mediante prensado a 390 °C. El proceso de apilamiento se llevó a cabo en dos pasos, cada uno

seguido de un proceso de consolidación, tal y como se muestra en la Figura 6.16. En el primer paso de apilamiento se combinaron de forma alternada seis capas de nanocompuestos (espesor comprendido entre 350-390 μm) con cinco capas de tejido de FC. Esta estructura, que constituirá la parte interna del multicapa, se consolidó aplicando etapas secuenciales de calentamiento y presión, mostradas en la Figura 6.16.A. En el segundo paso de apilamiento se añadieron cuatro capas de nanocompuesto (espesor \sim 350-390 μm) y cuatro capas de tejido de FC, repartidas entre la parte inferior y superior de la estructura multicapa obtenida en el paso 1. Además, en este paso se pusieron dos finas capas de nanocompuesto (espesor \sim 250 μm) en los extremos superior e inferior del producto multicapa obtenido en el paso 1 (Figura 6.16.B). El programa de consolidación aplicado difiere del aplicado en el paso 1 y también se incluye en la Figura 6.16.B. Por último, para mejorar la impregnación de las FC con la matriz polimérica, se reprocesó el sistema multicapa utilizando las mismas condiciones empleadas en el paso 2. Tras cada proceso de prensado, la muestra se enfrió de forma controlada (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a una presión de 100 kN. El espesor del material se controló, en cada una de las etapas de prensado, empleando un marco de latón de 1 mm de espesor en la primera etapa y de 1,7 mm en el resto. Además, se emplearon platos planos de acero inoxidable de 4 mm de grosor situados en la parte superior e inferior del sistema y Upilex® entre la muestra y los platos de acero como superficie antiadherente. Como muestra control se preparó un material compuesto convencional donde únicamente se combina PEEK con tejido de FC, siguiendo el mismo protocolo descrito anteriormente. Los materiales multicapas preparados tienen dimensiones de 40×40 mm², espesores \sim 1,8 \pm 0,2 mm y un contenido en fibra próximo al 70% en peso (determinado mediante gravimetría y TGA). La nomenclatura asignada a las muestras es la siguiente: FC+nombre del nanocompuesto empleado en la preparación del multicapa, donde las letras FC se asocian a la fibra de carbono.

La Figura 6.17 incluye las fotografías y las imágenes proporcionadas por la técnica C-Scan para cada sistema. Esta técnica es de especial utilidad ya que proporciona imágenes bidimensionales con un código de colores asociados al grado de atenuación de los ultrasonidos en decibelios (dB). Esta atenuación está directamente relacionada con el contenido de burbujas de aire ocluidas en la muestra³²⁻³⁴ y proporciona información gráfica sobre su consolidación. Las regiones blancas o rojas son aquellas con mayor atenuación, mayor número de decibelios detectados, mientras que las regiones azul oscuro representan las zonas con menor atenuación. A menor atenuación, mejor consolidado, lo que se traduce en un menor contenido en burbujas. Las imágenes de C-Scan mostradas en la Figura 6.17. D-F ponen de manifiesto la naturaleza heterogénea de la consolidación en cada muestra y sugiere una mejor impregnación de las fibras en el multicapa preparado con PEEK/GPEI1(3%).

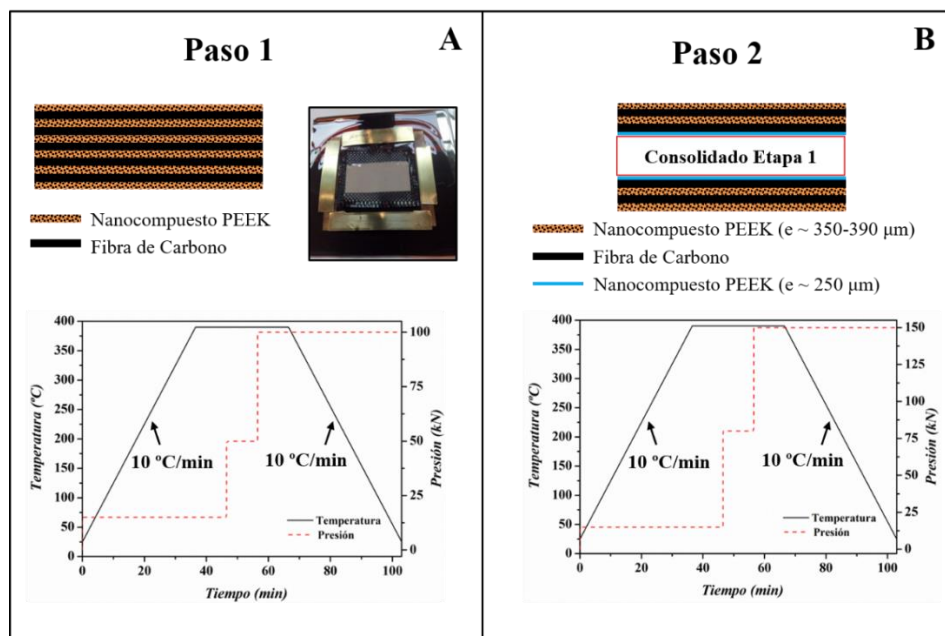


Figura 6.16. Representación de la secuencia de apilamiento y ciclos de consolidación, aplicados en las Etapa 1 (A) y 2 (B), para preparar los compuestos multicapas.

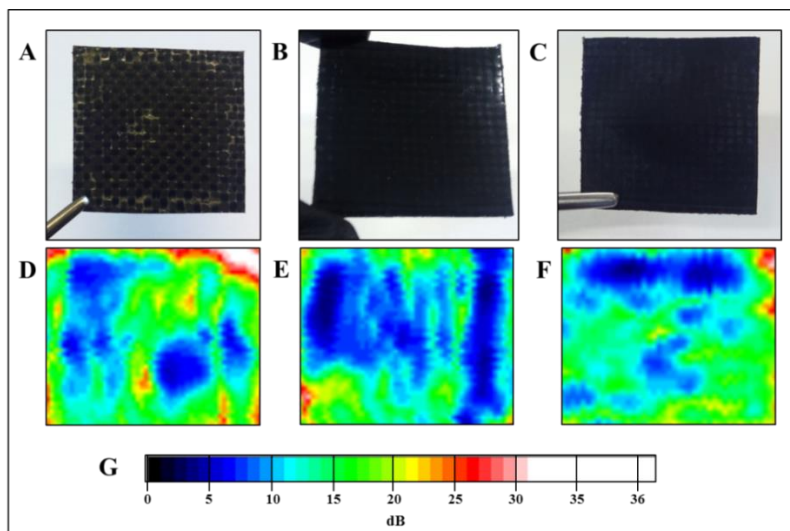


Figura 6.17. Fotografías tomadas para los sistemas multicapas jerárquicos de PEEK: FC+PEEK (A), FC+PEEK/GPEI1(3%) (B) y FC+PEEK/GSPEEK(5%) (C), acompañadas por sus respectivas imágenes obtenidas al aplicar la técnica C-Scan (D-F). Escala de colores asociada a los decibelios detectados en la técnica C-Scan (G).

6.6. Caracterización y propiedades de los sistemas jerárquicos

A continuación se estudiará el efecto que la incorporación de grafeno ejerce sobre la estabilidad térmica, las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas de los compuestos jerárquicos desarrollados.

6.6.1. Composición determinada mediante gravimetría

Las propiedades mecánicas en sistemas multicapas están relacionadas con el contenido en fibra y matriz polimérica presente en el sistema, siendo necesaria su estimación.³⁵ El contenido en peso de FC (% peso FC) puede determinarse combinando la gravimetría con el empleo de la densidad superficial del tejido y el área del multicapa. Para ello se utiliza la ecuación 6.3:

$$\% \text{ peso FC} = \frac{n^{\circ} \text{ capas FC} \times S \times \rho_{\text{superficial FC}}}{m_{\text{multicapa}}} \times 100 \quad (6.3)$$

donde S es el área superficial del multicapa, $\rho_{\text{superficial FC}}$ es la densidad superficial del tejido y $m_{\text{multicapa}}$ es la masa del multicapa. Cada uno de los sistemas preparados en este estudio consta de 9 capas de tejido de fibra de carbono, con $\rho_{\text{superficial FC}}$ de $193 \text{ g} \times \text{m}^{-2}$, según los datos suministrados por la casa comercial. Respecto a la masa del multicapa y su área superficial, ambas fueron determinadas experimentalmente, siendo esta última de $\sim 40 \text{ mm}^2$.

La Tabla 6.8 muestra los resultados de composición estimados mediante gravimetría para cada uno de los sistemas multicapa empleados. En todos los casos, el contenido de fibra es próximo al 70%.

Tabla 6.8. Composición determinada mediante gravimetría para los sistemas multicapas de PEEK preparados en este estudio.

Muestra	% peso FC	% peso en polímero
FC+PEEK	72	28
FC+PEEK/GPEI(3%)	69	31
FC+PEEK/GSPEEK(5%)	70	30

6.6.2. Estabilidad térmica

La evaluación de la estabilidad térmica de los materiales compuestos de PEEK se ha llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno y de aire. Las curvas integrales y diferenciales obtenidas para los sistemas multicapa y el tejido empleado en su preparación se muestran en la Figura 6.18. En analogía con los nanocompuestos de PEEK, el mecanismo de degradación de la matriz polimérica en los sistemas multicapa depende del tipo de atmósfera empleada.

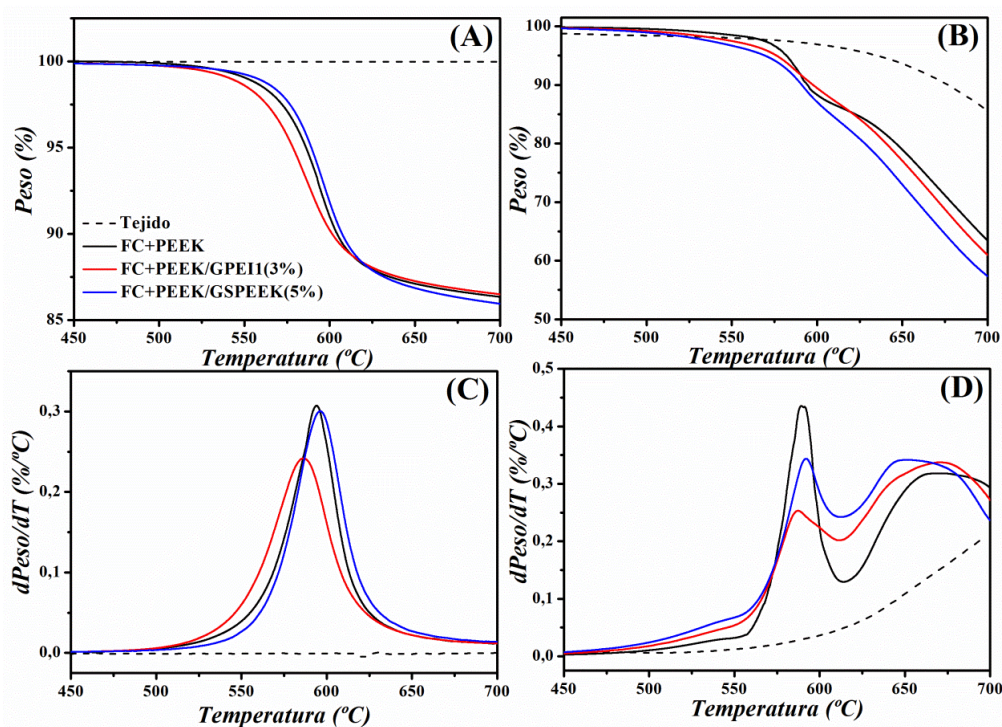


Figura 6.18. Curvas integrales (A-B) y curvas diferenciales (C-D) de estabilidad térmica para los multicapas del PEEK en atmósfera de nitrógeno (A y C) y de aire (B y D). La leyenda incluida en (A) se aplica a todas las gráficas.

En atmósfera de nitrógeno, Figura 6.18 A y C, las curvas termogravimétricas indican que la descomposición de la matriz se produce en una única etapa, asociada a procesos de descarboxilación, descarbonilación y deshidratación.^{19,20} La incorporación de la FC no altera, por tanto, el mecanismo de degradación del PEEK. Por otro lado, las curvas integrales permiten estimar la composición de los multicapas. Para ello, hay que considerar que la totalidad de la pérdida de peso en el multicapa se debe únicamente a la degradación del PEEK o del nanocompuesto, ya que la FC permanece estable en todo el intervalo de temperaturas analizado.

La determinación de la composición requiere del empleo de: i) el porcentaje de pérdida de peso observado en el multicapa y ii) la pérdida de peso observada para el PEEK o sus nanocompuestos PEEK/GPEI1(3%) o PEEK/GSPEEK(5%). A modo de ejemplo se incluyen los cálculos efectuados para el multicapa convencional FC+PEEK: este presenta una pérdida de peso del 15% (únicamente atribuida a la descomposición del PEEK), mientras que para el PEEK es del 50% y, consecuentemente, el multicapa está compuesto por un 30% en peso de PEEK. La Tabla 6.9 muestra la composición determinada a partir de las curvas termogravimétricas en atmósfera de nitrógeno, que concuerdan en gran medida con los resultados obtenidos por gravimetría.

Tabla 6.9. Composición de los sistemas multicapa determinada mediante TGA en atmósfera de nitrógeno. Se incluyen los datos de los nanocompuestos utilizados en su preparación

Muestra	Pérdida peso (%)	% peso FC	% peso polímero
PEEK	50	0	100
PEEK/GPEI1(3%)	46	0	100
PEEK/GSPEEK(5%)	46	0	100
FC+PEEK	15	70	30
FC+PEEK/GPEI1(3%)	15	67	33
FC+PEEK/GSPEEK(5%)	15	67	33

En el caso de emplear atmósfera de aire, las curvas obtenidas (Figura 6.18 B y D) muestran que la matriz polimérica descompone en dos etapas, al igual que los nanocompuestos. La primera etapa se asocia a la escisión homolítica aleatoria de las cadenas poliméricas²³ y la segunda a la combustión completa de la matriz y del grafeno, en el caso de los nanocompuestos. Además, esta segunda pérdida de peso también incluye un porcentaje asociado a la degradación de las FC, que presentan una pérdida de peso del 14% a 700 °C.

Respecto a la estabilidad térmica de los multicapas, se ha evaluado la evolución de la $T_{5\%}$ y los resultados se incluyen en la Tabla 6.10. Destaca la gran estabilidad térmica de los multicapa, incluso en atmósfera de aire. Para el sistema FC+PEEK, al igual que para el preparado con GPEI1(3%), apenas se observan diferencias en los valores de $T_{5\%}$ en ambas atmósferas. Contrariamente, el multicapa con GSPEEK muestra una $T_{5\%}$ 20 °C inferior en aire.

Si se comparan los resultados de la Tabla 6.10 con los de la Tabla 6.4 para el PEEK y los correspondientes nanocompuestos, se observa que la incorporación de las fibras de carbono a la matriz PEEK da lugar a un aumento de la $T_{5\%}$ de 4 y 8 °C en atmósfera de nitrógeno y aire, respectivamente. Este efecto de estabilización térmica ejercido por las fibras de carbono es más acusado en el caso de incorporarlas a los nanocompuestos PEEK/GPEI1(3%) y

PEEK/GSPEEK(5%). En atmósfera de nitrógeno se observa un aumento de la $T_{5\%}$ de 6 y 10 °C para el FC+PEEK/GPEI1(3%) y el FC+PEEK/GSPEEK(5%), respectivamente, mientras que en aire los aumentos son de 10 y 20 °C. Este efecto de estabilización ejercido por las fibras de carbono puede atribuirse, al igual que se comentó en los sistemas multicapas de iPP, a la superior capacidad de absorción de calor por parte de las fibras de carbono en comparación con el PEEK, siendo necesario aumentar la cantidad de calor o energía aplicada a la muestra para que se inicie el proceso de degradación.³⁶

Tabla 6.10. Parámetros de estabilidad térmica para los sistemas multicapa de PEEK en atmósfera de nitrógeno y aire.

Muestra	Nitrógeno	Aire
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)
FC+PEEK	586	582
FC+PEEK/GPEI1(3%)	578	576
FC+PEEK/GSPEEK(5%)	589	569

Por último, se evaluó el efecto ejercido por la incorporación de GPEI1 o GSPEEK sobre la estabilidad térmica del sistema multicapa convencional FC+PEEK. Este es bastante similar al observado en los nanocompuestos, descritos en el apartado 6.4.2. En atmósfera de nitrógeno, la incorporación de GPEI1 disminuye la $T_{5\%}$ en 8 °C, mientras que la incorporación del GSPEEK apenas altera su estabilidad térmica. No obstante, en aire se observa una disminución de la $T_{5\%}$ de 6 y 13 °C con la incorporación de GPEI1 y GSPEEK, respectivamente, semejante al comportamiento observado en los nanocompuestos puros.

En resumen, la incorporación de las fibras de carbono produce una estabilización térmica, de mayor magnitud en aire, mientras que los agentes compatibilizantes generan el mismo efecto que el descrito para los nanocompuestos.

6.6.3. Comportamiento térmico

El efecto ejercido por las FC y por la combinación fibras/grafeno modificado sobre los procesos de fusión y cristalización de la matriz polimérica se ha evaluado mediante DSC, empleando las condiciones descritas en el capítulo 3. En la Figura 6.19 se muestran los termogramas correspondientes al primer y segundo ciclo de calentamiento y al ciclo de enfriamiento. La Figura también incluye como referencia los termogramas correspondientes a la matriz PEEK.

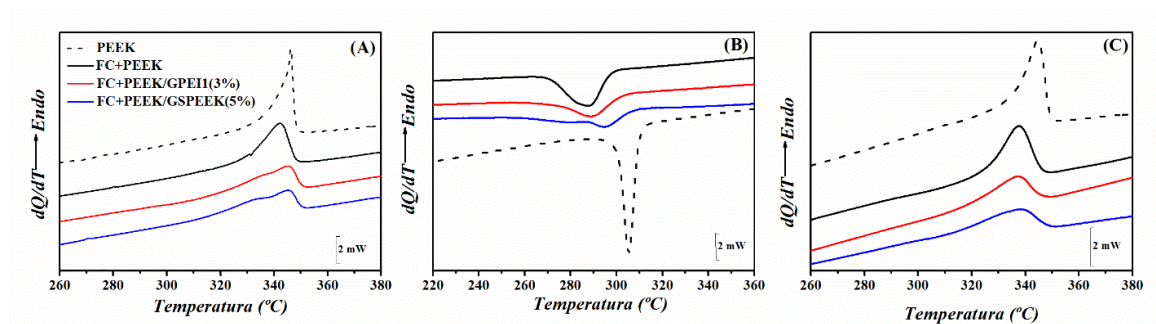


Figura 6.19. Termogramas del PEEK y los sistemas multicapas correspondientes al primer ciclo de calentamiento (A), enfriamiento (B) y segundo ciclo de calentamiento (C) obtenidas a 10 °C/min. La leyenda incluida en (A) se aplica a todas las gráficas.

En el primer ciclo de calentamiento se observa un ensanchamiento en la endoterma de fusión con la incorporación de las FC al PEEK. Este ensanchamiento va acompañado de la aparición de un hombro en la región de menor temperatura y de un desplazamiento en la posición del máximo hacia menores temperaturas. Todas estas variaciones en la endoterma de fusión del FC+PEEK con respecto al PEEK sugieren la formación de cristales más pequeños y defectuosos, que a su vez presentan una mayor dispersión de tamaños.

El multicapa FC+PEEK presenta una cristalinidad del 42%, siendo ésta un 5% superior a la del PEEK, ver Tabla 6.6. Este aumento podría atribuirse tanto a la presencia de las fibras como a las diferencias en el procesado. Varios autores han confirmado el efecto nucleante de las FC en la cristalización del PEEK, acelerando su cristalización y aumentando la cristalinidad.³⁷⁻³⁹ Por otro lado, el PEEK y sus nanocompuestos se enfriaron rápidamente, a diferencia de los multicapas donde se llevó a cabo un enfriamiento lento y controlado (10 °C/min) que favorece y facilita el proceso de cristalización.

Al incorporar GPEI1 o GSPEEK al sistema FC+PEEK se observa una endoterma de fusión más ancha que para el multicapa convencional y, además, se produce una marcada disminución de la cristalinidad, adquiriendo valores del 32-33%. Este comportamiento podría deberse al efecto de confinamiento ejercido por el grafeno, combinado con el aumento en la viscosidad del polímero en estado fundido,⁴⁰⁻⁴⁴ efectos que restringen la movilidad de las cadenas poliméricas, impidiendo la organización de las cadenas y la formación de cristales en la misma extensión que para el FC+PEEK.

La incorporación de la FC al PEEK también produce un ensanchamiento en el pico de cristalización y disminuye marcadamente la temperatura de cristalización, T_c . Esto indica que las FC no ejercen un efecto nucleante sobre la cristalización del PEEK, sino que el proceso de cristalización se ralentiza con la incorporación de las fibras, seguramente debido a efectos de confinamiento. Estos resultados son coherentes con el alto contenido en FC (~70%) en los sistemas multicapa. Consecuentemente, las diferencias en cristalinidad entre el PEEK y el FC+PEEK obtenidas en el primer ciclo de calentamiento se atribuyen únicamente a las diferencias en el proceso de enfriamiento de las muestras. Adicionalmente, las exotermas de cristalización indican que la incorporación de las MGC al sistema FC+PEEK produce un ensanchamiento aún más pronunciado, llegando a discernirse dos picos de cristalización para el FC+PEEK/GSPEEK(5%). La T_c en los sistemas multicapas jerárquicos es siempre inferior a la obtenida para el PEEK, pero es superior a la del sistema FC+PEEK. De modo que, el grafeno podría ejercer un ligero efecto nucleante sobre la cristalización del PEEK cuando se combina simultáneamente con un alto contenido de FC.

Finalmente, los resultados en la Figura 6.19.C son coherentes con lo anteriormente expuesto. La incorporación de las FC o la combinación de ambos refuerzos produce una disminución de la T_m , indicando que los cristales de PEEK son de menor tamaño y perfección. En este caso, las diferencias de cristalinidad determinadas para la matriz de PEEK y para el sistema convencional no son significativas y la incorporación de grafeno, independientemente del tipo y concentración, produce una disminución del 11% en la cristalinidad, probablemente debido a efectos de confinamiento.

6.6.4. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica en sistemas jerárquicos multicapas depende de factores como la concentración de refuerzos conductores, relación de aspecto, grado de dispersión del grafeno y, además, también es sensible al grado de interacción refuerzo/matriz y refuerzo/grafeno. La Figura 6.20 muestra los resultados de conductividad eléctrica (σ) superficial y transversal de los sistemas multicapa.

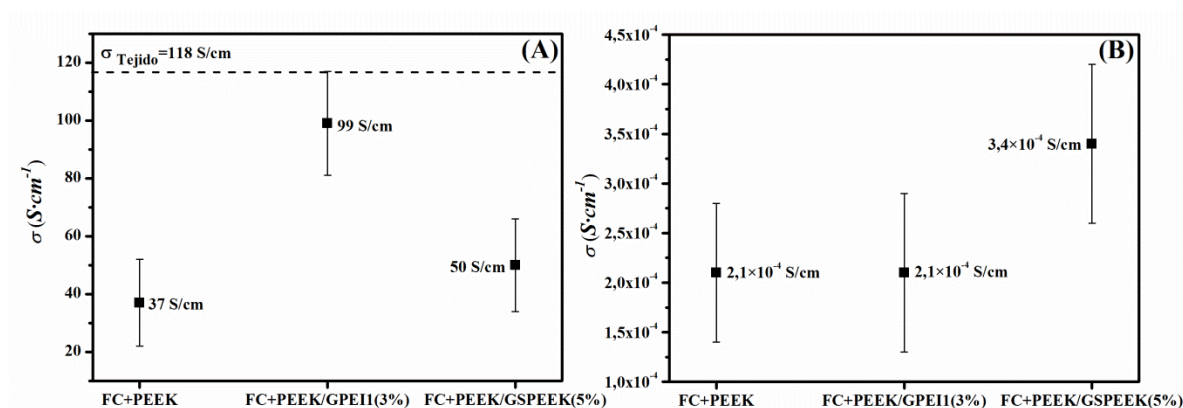


Figura 6.20. Valores de conductividad eléctrica superficial (A) y transversal (B) de los multicapas.

Los resultados obtenidos de conductividad superficial son muy interesantes, particularmente en el caso del multicapa convencional FC+PEEK, que presenta conductividad eléctrica pese a la naturaleza aislante de la matriz PEEK. Estos resultados son indicativos de que, en el caso del multicapa convencional, la capa de PEEK localizada en la parte externa del sistema es lo suficientemente fina como para permitir el tránsito de electrones a través de la fibra de carbono. Resultados similares han sido previamente publicados en la literatura para sistemas PEEK/fibra de carbono.⁴⁵ Adicionalmente, podemos ver que la presencia de GPEI1 o GSPEEK genera un aumento de la conductividad superficial del 168 y 49%, respectivamente. En ambos multicapas jerárquicos, la conductividad se atribuye a la acción conjunta de la fibra de carbono y del grafeno finamente disperso a lo largo de la matriz y los resultados sugieren que el camino conductor está especialmente favorecido en el caso del PEEK/GPEI1(3%). Estas observaciones no son coherentes con los valores de conductividad medidos para los nanocompuestos de PEEK, donde el nanocompuesto PEEK/GSPEEK(5%) presenta una conductividad eléctrica dos órdenes de magnitud superior a la del PEEK/GPEI1(3%). Las diferencias entre el comportamiento eléctrico de los nanocompuestos y los sistemas multicapa jerárquicos podría deberse a que la presencia del

SPEEK en la MGC parece dificultar en mayor extensión que la PEI la transferencia de electrones desde el grafeno a la fibra de carbono, actuando como una barrera aislante que dificulta el movimiento electrónico.

Respecto a los resultados de conductividad transversal, no se observan diferencias significativas entre las distintas muestras, probablemente debido al alto contenido en fibra de carbono presente en los sistemas multicapa.

Finalmente, los resultados indican, al igual que en el caso de los sistemas multicapas de iPP, una gran anisotropía en la conductividad eléctrica, con una diferencia de 6 órdenes de magnitud entre los valores de conductividad superficial y transversal. Estos resultados sugieren una limitada interacción entre las capas internas de tejido de carbono y las láminas de material polimérico, probablemente debido al efecto de filtrado ejercido por las fibras, especialmente favorecido por la alta viscosidad de los materiales que impregnan las fibras.

6.6.5. Estudio de las propiedades interlaminares

Los sistemas de PEEK reforzados con FC son materiales de gran interés para el sector aeronáutico debido al excelente compendio de propiedades que éstos presentan. Entre sus propiedades destacan su extraordinaria estabilidad térmica en atmósfera de aire, su superior resistencia química y su elevada rigidez y dureza.

A día de hoy, la aplicación de los sistemas PEEK/FC no han alcanzado su máximo potencial debido a sus bajas propiedades interlaminares, causadas por una baja adhesión interfacial fibra/PEEK. Por ello, existe la necesidad de desarrollar estrategias que favorezcan la interacción fibra/PEEK y que mejoren las propiedades interlaminares de estos sistemas. Entre las estrategias publicadas en la literatura predominan aquellas donde se lleva a cabo un tratamiento previo de las propias FC,⁴⁶⁻⁵⁰ para posteriormente consolidar el sistema multicapa. Estrategias de este tipo producen mejoras de hasta el 65% en las propiedades interlaminares de sistemas PEEK/FC.⁴⁸ Son varios los tratamientos realizados a las fibras, como aplicar un recubrimiento polimérico de naturaleza miscible y compatible a la del PEEK,^{49,50} o bien, se modifica su química superficial incorporando nuevos grupos funcionales capaces de interaccionar con el PEEK.^{47,49} Incluso existen estudios donde se combinan las dos estrategias anteriores.^{46,48} Alternativamente, se ha propuesto el desarrollo de materiales jerárquicos donde se combina refuerzo en la microescala (fibra de carbono) con refuerzo en la nanoescala.^{45,51-53} Esta estrategia ha sido la seleccionada para llevar a cabo este estudio y ha demostrado ser efectiva en sistemas PEEK/FC, alcanzándose mejoras de hasta el 35% en las propiedades interlaminares.^{45,53} Incluso se han registrado mejoras

del 64% en las propiedades interlaminares del sistema PEEK/fibra de vidrio al incorporar un 1% en peso de nanotubos de carbono de pared simple previamente modificados con PEES.⁵⁴

En este trabajo se ha determinado la resistencia al corte interlaminar (F_{SBS}) mediante ensayos de cortadura a viga corta. Los resultados se muestran en la Figura 6.21.

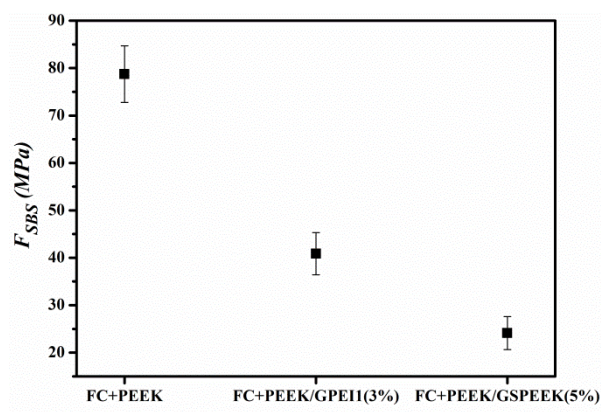


Figura 6.21. Resistencia al corte interlaminar (F_{SBS}) de los multicapas de PEEK.

Después del ensayo, se ha evaluado la superficie lateral de las probetas mediante microscopía óptica para determinar si el fallo se ha producido puramente por cortadura interlaminar, y las imágenes se muestran en la Figura 6.22.

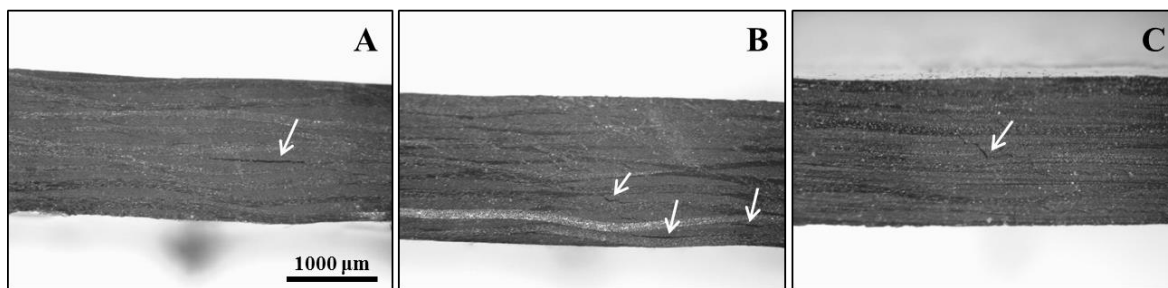


Figura 6.22. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de las probetas ensayadas a viga corta de las muestras FC+PEEK (A), FC+PEEK/GPEI1(3%) (B) y FC+PEEK/GSPEEK(5%) (C). La escala incluida en (A) se aplica a todas las imágenes.

Los resultados de microscopía óptica indican que, en todos los casos, el fallo se produce por fractura interlaminar, confirmando que los resultados obtenidos del ensayo a viga corta son representativos de las propiedades interlaminares de los sistemas. No obstante, los resultados no

son los esperados, ya que la incorporación de las MGC al sistema FC+PEEK produce un descenso de la F_{SBS} del 51% y del 77% para la GPEI1 y el GSPEEK, respectivamente.

Las propiedades interlaminares son sensibles a diversos factores, como el contenido en burbujas,^{33,55-57} las propiedades mecánicas intrínsecas de la matriz, la cristalinidad,³⁷ la adhesión interfacial polímero/fibra⁵⁴ y la viscosidad.^{58,59} Para evaluar la influencia de la adhesión interfacial fibra/polímero, se llevo a cabo análisis SEM de las superficies crio-fracturadas de las muestras FC+PEEK y FC+PEEK/GPEI1(3%), Figura 6.23. Las imágenes indican un mayor grado de adhesión entre ambos componentes en el caso del multicapa convencional FC+PEEK que para el multicapa jerárquico. En las imágenes del FC+PEEK (Figura 6.23 A-B) el polímero queda perfectamente adherido a la fibra de carbono pese al proceso de crio-fractura, a diferencia que para el FC+PEEK/GPEI1(3%) donde se observan regiones en las que el polímero no está adherido a la fibra (indicadas con flechas blancas). Estos resultados sugieren una peor interacción entre la fibra y el PEEK/GPEI1(3%).

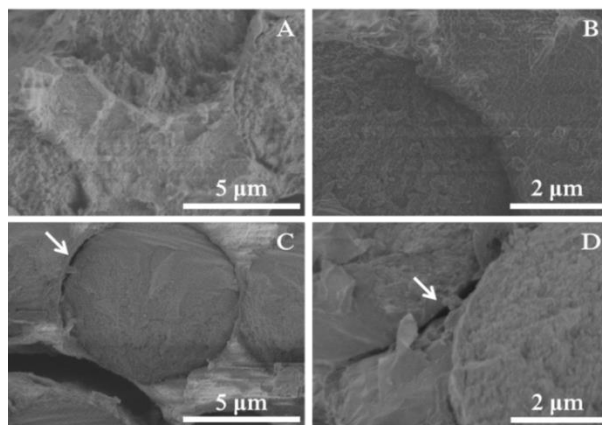


Figura 6.23. Imágenes SEM de las superficies crio-fracturadas de las muestras FC+PEEK (A-B) y FC+PEEK/GPEI1(3%) (C-D).

Al igual que se comentó en los sistemas jerárquicos basados en iPP, los sistemas multicapas de PEEK, donde se combina grafeno y FC, presentan una gran complejidad. Para poder optimizar las propiedades mecánicas de estos sistemas será necesario realizar una investigación más profunda de las condiciones de preparación y consolidación, y de estrategias alternativas para mejorar la impregnación de las fibras y conseguir una mejora significativa de la interacción FC/matriz/grafeno.

6.7. Conclusiones

Las principales conclusiones sobre el desarrollo de materiales multifuncionales basados en PEEK y grafeno son las siguientes:

- El protocolo de mezclado grafeno/agente compatibilizante diseñado garantiza el control en la composición de la MGC.
- La adecuada selección del agente compatibilizante ha dado lugar a la obtención de nanocompuestos con conductividad eléctrica, manteniendo o incluso mejorando sus propiedades mecánicas y sin que ello conlleve una marcada disminución de su estabilidad térmica.
- Entre los agentes compatibilizantes seleccionados, destacan los polímeros PEI y SPEEK como los más efectivos en la obtención de nanocompuestos conductores con propiedades mecánicas mejoradas.
- El empleo de PEI como agente compatibilizante proporciona los nanocompuestos con menor límite de percolación eléctrica y con mejores propiedades mecánicas. Además, la estabilidad térmica de los nanocompuestos PEEK/GPEI1 supera los 560 °C en atmósfera de aire.
- El empleo de SPEEK ha dado lugar a los nanocompuestos con mayor conducción eléctrica a contenidos de grafeno > 3% en peso. Pese a que la estabilidad térmica de los nanocompuestos PEEK/GSPEEK en atmósfera de aire es inferior a la del resto, ~ 550 °C, son nanocompuestos adecuados para aplicaciones donde se requiere una elevada estabilidad térmica.
- Se han desarrollado sistemas multicapas jerárquicamente reforzados con fibra de carbono y grafeno. Los resultados obtenidos indican un deterioro de las propiedades interlaminares con la incorporación de GPEI1 o GSPEEK, principalmente debido a una pobre adhesión interfacial fibra/nanocompuesto.

6.8. Bibliografía

- (1) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Ellis, G.; Gómez-Fatou, M. A. High-Performance Nanocomposites Based on Polyetherketones. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1106.
- (2) Prismane Consulting. *Global Peek Market Research Report, 2005-2025* (<http://prismaneconsulting.com/home/2018/06/20/global-peek-market-research-report-2005-2025-2/>)
- (3) Victrex. *Material Properties Guide* (https://www.victrex.com/~media/literature/en/material-properties-guide_us-4-20.pdf)
- (4) Victrex. *Polímero Victrex® PEEK™-un material líder para el sector aeroespacial* (<https://www.pressreleasefinder.com/Victrex/VXPR170/es/>)
- (5) Kemmish, D. *Update on the Technology and Applications of Polyaryletherketones*; iSmithers, 2010.
- (6) Plataforma Aeroespacial Española y Plataforma Tecnología de Materiales Avanzados y Nanomateriales. *Prioridades De I+D En Materiales En El Sector Aeronáutico Español*, 2016. (http://materplat.org/wp-content/uploads/Prioridades-ID-Materiales-en-Sector-Aeron%C3%A1utico-Espa%C3%B1ol_MATERPLAT-PAE_Noviembre-2016.pdf)
- (7) King, J. A.; Tomasi, J. M.; Klimek-McDonald, D. R.; Miskioglu, I.; Odegard, G. M.; King, T. R.; Sutherland, J. W. Effects of Carbon Fillers on the Conductivity and Tensile Properties of Polyetheretherketone Composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E807.
- (8) Yang, L.; Zhang, S.; Chen, Z.; Guo, Y.; Luan, J.; Geng, Z.; Wang, G. Design and Preparation of Graphene/Poly(Ether Ether Ketone) Composites with Excellent Electrical Conductivity. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 2372.
- (9) Chen, B.; Berretta, S.; Evans, K.; Smith, K.; Ghita, O. A Primary Study into Graphene/Polyether Ether Ketone (PEEK) Nanocomposite for Laser Sintering. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *428*, 1018.
- (10) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; González-Domínguez, J. M.; Ansón, A.; Martínez-Rubi, Y.; Martínez, M. T.; Simard, B.; Gómez, M. A. High Performance PEEK/Carbon Nanotube Composites Compatibilized with Polysulfones-I. Structure and Thermal Properties. *Carbon* **2010**, *48*, 3485.
- (11) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; González-Domínguez, J. M.; Ansón, A.; Martínez-Rubi, Y.; Martínez, M. T.; Simard, B.; Gómez, M. A. High Performance PEEK/Carbon Nanotube Composites Compatibilized with Polysulfones-II. Mechanical and Electrical Properties. *Carbon* **2010**, *48*, 3500.
- (12) Huang, R. Y. M.; Shao, P.; Burns, C. M.; Feng, X. Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2651.
- (13) Iulianelli, A.; Basile, A. Sulfonated PEEK-Based Polymers in PEMFC and DMFC Applications: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 15241.
- (14) Gil, M.; Ji, X.; Li, X.; Na, H.; Eric Hampsey, J.; Lu, Y. Direct Synthesis of Sulfonated Aromatic Poly(Ether Ether Ketone) Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications. *J. Memb. Sci.* **2004**, *234*, 75.
- (15) Carroccio, S.; Puglisi, C.; Montaudo, G. Thermal Degradation Mechanisms of Polyetherimide Investigated by Direct Pyrolysis Mass Spectrometry. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2345.
- (16) Montaudo, G.; Puglisi, C.; Rapisardi, R.; Samperi, F. Primary Thermal Degradation Processes of Poly(Ether-Sulfone) and Poly(Phenylene Oxide) Investigated by Direct Pyrolysis-Mass Spectrometry. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1225.

- (17) Perng, L.-H. Thermal Decomposition Characteristics of Poly(Ether Imide) by TG/MS. *J. Polym. Res.* **2000**, *7*, 185.
- (18) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Gómez, M. A.; Marco, C.; Ellis, G.; Martínez, M. T.; Ansón, A.; González-Domínguez, J. M.; Martínez-Rubi, Y.; Simard, B. Development and Characterization of PEEK/Carbon Nanotube Composites. *Carbon* **2009**, *47*, 3079.
- (19) Patel, P.; Hull, T. R.; McCabe, R. W.; Flath, D.; Grasmeder, J.; Percy, M. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a Review of Decomposition Studies. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 709.
- (20) Naffakh, M.; Ellis, G.; Gómez, M. A.; Marco, C. Thermal Decomposition of Technological Polymer Blends 1. Poly(Aryl Ether Ether Ketone) with a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *66*, 405.
- (21) Cole, K. C.; Casella, I. G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Thermal Degradation in Poly(Ether Ether Ketone)-Carbon Composites. *Polymer* **1993**, *34*, 740.
- (22) Perng, L.; Tsai, C.; Ling, Y. Mechanism and Kinetic Modelling of PEEK Pyrolysis by TG/MS. *Polymer* **1999**, *40*, 7321.
- (23) Hay, J. N.; Kemmish, D. J. Thermal Decomposition of Poly(Aryl Ether Ketones). *Polymer* **1987**, *28*, 2047.
- (24) Jonas, A.; Legras, R. Thermal Stability and Crystallization of Poly(Aryl Ether Ether Ketone). *Polymer* **1991**, *32*, 2691.
- (25) Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Polymer Nanocomposites. *Polymer* **2011**, *52*, 5.
- (26) Luo, Y.; Huo, R.; Jin, X.; Karasz, F. E. Thermal Degradation of Sulfonated Poly(Aryl Ether Ether Ketone). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *34*, 229.
- (27) Knauth, P.; Hou, H.; Bloch, E.; Sgreccia, E.; Di Vona, M. L. Thermogravimetric Analysis of SPEEK Membranes: Thermal Stability, Degree of Sulfonation and Cross-Linking Reaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92*, 361.
- (28) Tewatia, A.; Hendrix, J.; Dong, Z.; Taghon, M.; Tse, S.; Chiu, G.; Mayo, W. E.; Kear, B.; Nosker, T.; Lynch, J. Characterization of Melt-Blended Graphene – Poly(Ether Ether Ketone) Nanocomposite. *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *216*, 41.
- (29) Ramani, R.; Alam, S. Composition Optimization of PEEK/PEI Blend Using Model-Free Kinetics Analysis. *Thermochim. Acta* **2010**, *511*, 179.
- (30) Nandan, B.; Kandpal, L. D.; Mathur, G. N. Crystallization and Melting Behavior of Poly(Ether Ether Ketone)/Poly(Aryl Ether Sulfone) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2906.
- (31) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Gómez, M. A.; Marco, C.; Ellis, G.; González-Domínguez, J. M.; Ansón, A.; Martínez, M. T.; Martínez-Rubi, Y.; Simard, B.; Ashrafi, B. The Influence of a Compatibilizer on the Thermal and Dynamic Mechanical Properties of PEEK/Carbon Nanotube Composites. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 315707.
- (32) Stone, D. E. W.; Clarke, B. Ultrasonic Attenuation as a Measure of Void Content in Carbon-Fibre Reinforced Plastics. *Non-Destructive Test* **1975**, *8*, 137.

- (33) Koushyar, H.; Alavi-Soltani, S.; Minaie, B.; Violette, M. Effects of Variation in Autoclave Pressure, Temperature and Vacuum-Application Time on Porosity and Mechanical Properties of a Carbon Fiber/Epoxy Composite. *J. Compos. Mater.* **2012**, *46*, 1985.
- (34) Ancelotti Junior, A. C.; Pardini, L. C.; Bezerra, E. M.; Roach, D. Use of the Mar-Lin Criteria to Determine the Influence of Porosity on the Iosipescu and Short Beam Shear Properties in Carbon Fiber Polymer Matrix Composites. *Mat. Res.* **2010**, *13*, 63.
- (35) Solomon, B.; George, D.; Shunmugesh, K.; Akhil, K. T. The Effect of Fibers Loading on the Mechanical Properties of Carbon Epoxy Composite. *Polym. Polym. Compos.* **2017**, *25*, 237.
- (36) Rezaei, F.; Yunus, R.; Ibrahim, N.A.; Mahdi, E.S. Development of Short-Carbon-Fiber-Reinforced Polypropylene Composite for Car Bonnet. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2008**, *47*, 351.
- (37) Gao, S.-L.; Kim, J.-K. Correlation among Crystalline Morphology of PEEK, Interface Bond Strength, and In-Plane Mechanical Properties of Carbon/PEEK Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1155.
- (38) Lustiger, A. Morphological Aspects of the Interface in the PEEK-Carbon Fiber System. *Polym. Compos.* **1992**, *13*, 408.
- (39) Park, J.-M.; Kim, D.-S. The Influence of Crystallinity on Interfacial Properties of Carbon and SiC Two-Fiber/Polyetheretherketone (PEEK) Composites. *Polym. Compos.* **2000**, *21*, 789.
- (40) Fahim, I.S. A Nanoscale Investigation of Mechanical, Thermal Stability and Electrical Conductivity Properties of Reinforced Thermoplastic Polyurethane/Graphene Nanocomposite. *Am. J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *1*, 31.
- (41) Noorunnisa Khanam, P.; Al Maadeed, M. A.; Ouederni, M.; Harkin-Jones, E.; Mayoral, B.; Hamilton, A.; Sun, D. Melt Processing and Properties of Linear Low Density Polyethylene-Graphene Nanoplatelet Composites. *Vacuum* **2016**, *130*, 63.
- (42) El Achaby, M.; Arrakhiz, F.-E.; Vaudreuil, S.; el Kacem Qaiss, A.; Bousmina, M.; Fassi-Fehri, O. Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polym. Compos.* **2012**, *33*, 733.
- (43) Mekhzoum, M. E. M.; Essabir, H.; Rodrigue, D.; Qaiss, A. el K.; Bouhfid, R. Graphene/Montmorillonite Hybrid Nanocomposites Based on Polypropylene: Morphological, Mechanical and Rheological Properties. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 2046.
- (44) Chen, Y.; Yin, Q.; Zhang, X.; Xue, X.; Jia, H. The Crystallization Behaviors and Rheological Properties of Polypropylene/Graphene Nanocomposites: The Role of Surface Structure of Reduced Graphene Oxide. *Thermochim. Acta* **2018**, *661*, 124.
- (45) Su, Y.; Zhang, S.; Zhang, X.; Zhao, Z.; Jing, D. Preparation and Properties of Carbon Nanotubes/Carbon Fiber/Poly(Ether Ether Ketone) Multiscale Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *108*, 89.
- (46) Hassan, E. A. M.; Ge, D.; Yang, L.; Zhou, J.; Liu, M.; Yu, M.; Zhu, S. Highly Boosting the Interlaminar Shear Strength of CF/PEEK Composites via Introduction of PEKK onto Activated CF. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *112*, 155.
- (47) Li, J. Interfacial Studies on the Ozone and Air-Oxidation-Modified Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites. *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41*, 310.

- (48) Hassan, E. A. M.; Zhang, K.; Zhang, Z.; Zhu, S.; Yu, M. Interface Modifications of Carbon Fiber Reinforced Polyetheretherketone (CF/PEEK) Composites with Thermoplastic Sizing Agents. *International SAMPE Technical Conference*; 2017; pp. 735–744.
- (49) Pan, L.; Yapici, U. A Comparative Study on Mechanical Properties of Carbon Fiber/PEEK Composites. *Adv. Compos. Mater.* **2016**, *25*, 359.
- (50) Chen, J.; Wang, K.; Zhao, Y. Enhanced Interfacial Interactions of Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites by Regulating PEI and Graphene Oxide Complex Sizing at the Interface. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *154*, 175.
- (51) Liu, L.; Xiao, L.; Zhang, X.; Li, M.; Chang, Y.; Shang, L.; Ao, Y. Improvement of the Thermal Conductivity and Friction Performance of Poly(Ether Ether Ketone)/Carbon Fiber Laminates by Addition of Graphene. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57853.
- (52) Chen, J.; Zhang, T.; Wang, K.; Zhao, Y. Multiscale Enhancement Behavior of Nano-Silica Modified CF/PEEK Composites Prepared by Wet Powder Impregnation. *Polym. Compos.* **2018**, DOI: 10.1002/pc.24830.
- (53) Su, Y.-N.; Zhang, S.-C.; Zhang, X.-H.; Zhao, Z.-B.; Chen, C.-M.; Jing, D.-Q. Preparation and Properties of Graphene/Carbon Fiber/Poly(Ether Ether Ketone) Composites. *New Carbon Mater.* **2017**, *32*, 152.
- (54) Ashrafi, B.; Díez-Pascual, A. M.; Johnson, L.; Genest, M.; Hind, S.; Martínez-Rubi, Y.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T.; Simard, B.; Gómez-Fatou, M. A.; et al. Processing and Properties of PEEK/Glass Fiber Laminates: Effect of Addition of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, *43*, 1267.
- (55) Di Landro, L.; Montalto, A.; Bettini, P.; Guerra, S.; Montagnoli, F.; Rigamonti, M. Detection of Voids in Carbon/Epoxy Laminates and Their Influence on Mechanical Properties. *Polym. Polym. Compos.* **2017**, *25*, 371.
- (56) de Almeida, S. F. M.; Neto, Z. dos S. N. Effect of Void Content on the Strength of Composite Laminates. *Compos. Struct.* **1994**, *28*, 139.
- (57) Costa, M. L.; Almeida, S. F. M.; Rezende, M. C. The Influence of Porosity on the Interlaminar Shear Strength of Carbon/Epoxy and Carbon/Bismaleimide Fabric Laminates. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 2101.
- (58) Liu, X.; Chen, F. A Review of Void Formation and its Effects on the Mechanical Performance of Carbon Fiber Reinforced Plastic. *Engng. Trans.* **2016**, *64*, 33.
- (59) Kim, J. W.; Lee, J. S. The Effect of the Melt Viscosity and Impregnation of a Film on the Mechanical Properties of Thermoplastic Composites. *Materials* **2016**, *9*, 448.

Conclusiones Generales

Las conclusiones resultantes de esta investigación han sido expuestas detalladamente a lo largo de la memoria. En este capítulo se recogen brevemente.

Se han preparado nanocompuestos poliméricos de matriz termoplástica empleando grafeno y grafeno modificado como carga. En función de la naturaleza de la matriz, se han desarrollado estrategias específicas para la modificación del grafeno y se ha estudiado su eficacia en la obtención de nanocompuestos multifuncionales con propiedades macroscópicas mejoradas. En general, los resultados han mostrado mejoras en la dispersión del grafeno al modificarlo previamente con cadenas poliméricas cortas de naturaleza similar a la de la matriz polimérica objetivo. Esto se traduce, generalmente, en nanocompuestos con superior estabilidad térmica y mejores propiedades mecánicas y eléctricas comparado con el empleo de grafeno sin funcionalizar. A continuación se detallan las conclusiones extraídas en función de cada matriz termoplástica evaluada.

En el caso del **SEBS**, se logró modificar el grafeno con cadenas cortas de PE o PS, dando lugar al G-PE y G-PS, respectivamente. La incorporación del grafeno modificado favorece y mejora la dispersión de la carga en comparación con el grafeno sin modificar, especialmente en el caso del G-PS. Esta mejora en la dispersión de la carga da lugar a nanocompuestos con mejor conductividad eléctrica a bajos contenidos de grafeno. En particular, el nanocompuesto SEBS/G-PS_{0,8} presenta una conductividad eléctrica dos órdenes de magnitud superior a los resultados previamente publicados en la literatura.

Por otro lado, se demostró que la incorporación de G-PE y G-PS altera la micro-estructura del SEBS, ya que dificulta el empaquetamiento de los cilindros de PS e impide el desarrollo de una morfología definida a largo alcance, es decir, reduce el tamaño de sus micro-dominios. Este efecto es más acusado al emplear G-PE debido su interacción preferencial con el dominio elástico. Las interacciones selectivas del G-PE o G-PS con los dominios elásticos o rígidos, respectivamente, también se pone de manifiesto al evaluar las propiedades mecánicas y electromecánicas de ambas familias de nanocompuestos, SEBS/G-PE y SEBS/G-PS. Se observó que la deformación soportada por los nanocompuestos preparados con G-PE es siempre inferior que en el caso de G-PS. Esto demuestra la interacción preferencial del G-PE con el dominio elástico, rigidizándolo y restringiendo la capacidad de deformación global del material en mayor extensión que el G-PS. Los resultados de las medidas electromecánicas apuntan en la misma dirección, ya que el nanocompuesto SEBS/G-PE_{1,8} no muestra una respuesta eléctrica estable al aplicar ciclos sucesivos de deformación/relajación, a diferencia del SEBS/G-PS_{1,5}. En definitiva, el conjunto de resultados indica que mediante el control de la química superficial del grafeno se pueden diseñar materiales nanocompuestos de SEBS con propiedades finales controladas.

Para el **iPP** se diseñó una ruta de modificación del grafeno con cadenas cortas de PP basada en la reacción de Friedel-Crafts. Para ello, se empleó PP injertado con grupos anhídrido maléico (PP-MA). Una de las principales ventajas de la ruta de modificación diseñada en este estudio es su amplia versatilidad, ya que puede extenderse a otros polímeros comerciales injertados con grupos anhídrido maléico.

La incorporación del grafeno sin modificar (AvanG) o modificado (G-PP) a la matriz de iPP produce un aumento en la rigidez del sistema, que se refleja en un aumento del módulo de Young, y favorece el desarrollo de nanocompuestos con superior estabilidad térmica. Además, se obtienen nanocompuestos con conducción eléctrica cuyo valor depende del tipo y concentración de grafeno incorporado. Por otro lado, los resultados de DSC confirman que el aumento en el módulo de Young en los nanocompuestos se debe únicamente al efecto reforzante del grafeno, ya que la cristalinidad no experimenta cambios significativos. El empleo de G-PP facilita el desarrollo de nanocompuestos con superiores propiedades mecánicas y estabilidad térmica, en comparación con el AvanG. Esto se debe a su mejor dispersión en el seno de la matriz combinado con el desarrollo de una interfase grafeno/polipropileno más fuerte, que favorece una transferencia de carga más efectiva entre ambos componentes. No obstante, la conductividad eléctrica alcanzada por los nanocompuestos preparados con G-PP es ligeramente inferior que al emplear AvanG y esto se atribuye al deterioro en la estructura de los planos basales del grafeno ocasionada por la modificación química covalente.

Adicionalmente, se exploró el desarrollo de sistemas multicapas con refuerzo jerárquico donde se combina tejido de fibra de carbono con grafeno, AvanG o G-PP. La incorporación de ambos tipos de grafeno deteriora las propiedades interlaminares debido al aumento en la viscosidad del iPP con la incorporación de la nanocarga, lo que dificulta el mojado de las fibras y empeora la consolidación del sistema.

En el caso del **PEEK**, dada su baja solubilidad en disolventes orgánicos, se diseñó una ruta de modificación no covalente del grafeno empleando agentes compatibilizantes. Los resultados han mostrado que la adecuada selección del agente compatibilizante garantiza la obtención de nanocompuestos con conductividad eléctrica, manteniendo o incluso mejorando sus propiedades mecánicas y sin que ello conlleve una marcada disminución de su estabilidad térmica. Esto se debe a que la dispersión de la carga y su morfología están estrechamente relacionadas con el tipo y cantidad de agente compatibilizante empleado. Entre los agentes compatibilizantes estudiados, destacan PEI y SPEEK como los más efectivos en la obtención de nanocompuestos conductores de PEEK con propiedades mecánicas mejoradas. Además, los resultados de DSC confirman que el

aumento en el módulo de almacenamiento del PEEK con la incorporación de las mezclas de grafeno con PEI o SPEEK se debe al efecto de refuerzo ejercido por el grafeno, ya que la cristalinidad en los nanocompuestos es siempre inferior a la del PEEK.

Algunos de los nanocompuestos de PEEK con grafeno modificado se han empleado en el desarrollo de sistemas multicapas reforzados jerárquicamente con tejido de fibra de carbono y grafeno. La incorporación de la nanocarga disminuye las propiedades interlaminares, debido a una pobre adhesión interfacial fibra/nanocompuesto.

Main Conclusions

The main conclusions drawn from this research and described throughout the thesis are summarized in this chapter.

Polymer nanocomposites derived from different thermoplastic matrices and both graphene and modified graphene as fillers have been developed and tested. Various graphene modification strategies were employed to be able to tailor their suitability to a particular polymer matrix, and their effectiveness in the development of multifunctional polymer nanocomposites with improved macroscopic properties studied. In general, the results suggest that modifying graphene with short polymer chains similar in nature to those of the targeted polymer matrix improve its dispersion. As a result, nanocomposites with superior thermal stability and better mechanical and electrical properties than in the case of the non-functionalized graphene are typically produced. The main conclusions for each specific thermoplastic matrix addressed in this study are detailed below.

In the case of **SEBS**, graphene has been successfully modified with short PE or PS chains, producing G-PE and G-PS, respectively. The incorporation of these modified nanoparticles into the SEBS matrix led to improved filler dispersion in comparison to the unmodified graphene, especially for G-PS. This enhancement yielded nanocomposites with superior electrical conductivity at low loadings. In particular, SEBS/G-PS_{0.8} showed an electrical conductivity two orders of magnitude greater than values previously reported in the literature.

However, the incorporation of both G-PE and G-PS into SEBS alters its micro-structure, due to them hindering the cylindrical arrangement of PS and impeding the development of a defined long-range morphology; in other words, it diminishes the size of its micro-domains. This effect is more noticeable when G-PE is used due to its preferential interactions with the elastic domains of SEBS. The selective interaction of G-PE or G-PS with the elastic or rigid domains, respectively, influences the mechanical and electromechanical properties of both types of nanocomposites, SEBS/G-PE and SEBS/G-PS. A reduction of the elongation at break is observed for G-PE nanocomposites compared to G-PS, due to preferential interactions between G-PE and the elastic domain. This results in a stiffening of the material and its overall deformation ability is reduced to a greater extent than that containing G-PS. Similar, the electromechanical behaviour of SEBS/G-PE_{1.8} does not show a stable electrical response after applying successive strain/relaxation cycles, unlike SEBS/G-PS_{1.5}. In summary, nanocomposite materials based on SEBS with tailored properties can be designed by controlling graphene surface chemistry.

A route for graphene modification with short PP chains, based on the Friedel-Crafts reaction, was developed for the **iPP** matrix. This required the use of maleic anhydride grafted PP (PP-MA).

One of the main advantages of the modification route designed in this study is its versatility, since it can be extended to other commercial polymers with pendant succinic anhydride groups.

The incorporation of unmodified (AvanG) or modified (G-PP) graphene into the iPP matrix resulted in enhanced stiffness, Young's modulus, thermal stability and graphene type and concentration dependent improved electrical conductivity. The increase in the Young's modulus of the nanocomposites was confirmed to be only related to the graphene reinforcing effect using DSC, since the crystallinity degree undergoes only marginal changes. The use of G-PP facilitates the development of nanocomposites with superior mechanical properties and thermal stability compared to AvanG. This behaviour is ascribed to its better dispersion within the polymer matrix combined with the development of a stronger graphene/polypropylene interphase, which ensures a more effective load transfer between components. Nevertheless, the electrical conductivity for the nanocomposites with G-PP is slightly lower than the one with AvanG, which is related to the deterioration of the graphene's basal plane structure after covalent functionalization.

In addition, multilayer systems hierarchically reinforced by carbon fibre fabric and graphene, AvanG or G-PP, have been prepared. The incorporation of graphene, regardless of the type, diminishes the composites interlaminar properties due to an increase in the viscosity of iPP, which impedes fibre wetting and worsens the system consolidation.

For the **PEEK** matrix, owing to its low solubility in organic solvents, a non-covalent graphene modification with compatibilizing agents was employed. The results point out the importance of adequate compatibilizing agent selection for the development of nanocomposites with improved electrical conductivity, similar or better mechanical properties and with minimal decrease in thermal stability. Again, this behaviour is attributed to better filler dispersion and to its morphology that are strongly related with the type and amount of compatibilizing agent employed. Among the tested compatibilizers, PEI and SPEEK are highlighted as being the most effective for the preparation of conductive PEEK nanocomposites with improved mechanical properties. Furthermore, the storage modulus of nanocomposites containing graphene and PEI or SPEEK was found from DSC to be mainly related with the nanoparticle reinforcing effect, since the nanocomposites' crystallinity was always lower than that of neat PEEK.

Some PEEK nanocomposites with modified graphene have been employed in the preparation of multilayer systems hierarchically reinforced with carbon fibre fabric and graphene. The incorporation of the nanofiller reduces their interlaminar properties due to poor fibre/nanocomposite interfacial adhesion.

Anexo

PUBLICACIONES

Parte de los resultados de esta tesis han dado lugar a las siguientes publicaciones:

Publicaciones Indexadas

- P. Enrique-Jimenez, S. Quiles-Díaz, H.J. Salavagione, J.P. Fernández-Blázquez, M.A. Monclús, R. Guzman de Villoria, M.A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores; Nanoindentation mapping of multiscale composites of graphene-reinforced polypropylene and carbon fibres. *Composites Science and Technology*, **2019**, 169, pp 151-157.
- A. Martínez-Gómez, S. Quiles-Díaz, P. Enrique-Jimenez, A. Flores, F. Ania, M.A. Gómez-Fatou, H.J. Salavagione; Searching for effective compatibilizing agents for the preparation of poly(ether ether ketone)/graphene nanocomposites with enhanced properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2018**, 113, pp 180-188.
- P. Enrique-Jimenez, S. Quiles-Díaz, H.J. Salavagione, D. Wesner, H. Schönherr, J. González-Casablanca, R. García-Quismondo, G. Martínez, M.A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores; Control of the structure and properties of SEBS nanocomposites via chemical modification of graphene with polymer brushes. *European Polymer Journal*, **2017**, 97, pp 1-13.
- S. Quiles-Díaz, P. Enrique-Jimenez, D.G. Papageorgiou, F. Ania, A. Flores, I.A. Kinloch, M.A. Gómez-Fatou, R.J. Young, H.J. Salavagione; Influence of the chemical functionalization of graphene on the properties of polypropylene-based nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2017**, 100, pp 31-39.
- S. Quiles-Díaz, H.J. Salavagione, P. Enrique-Jiménez, A. Flores, F. Ania, M.A. Gómez-Fatou; Hierarchical polypropylene nanocomposites based on grafene and carbon fibers. *Conference Paper. ECCM 2016*, code 126913.
- H. J. Salavagione, S. Quiles-Díaz, P. Enrique-Jimenez, G. Martinez, F. Ania, A. Flores, M.A. Gómez-Fatou; Development of advanced elastomeric conductive nanocomposites by selective chemical affinity of modified graphene. *Macromolecules*, **2016**, 49, pp 4948-4956.
- S. Quiles-Díaz, G. Martínez, M.A. Gómez-Fatou, G.J. Ellis, H.J. Salavagione; Anhydride-based chemistry on graphene for advanced polymeric materials. *RSC Advances*, **2016**, 6, pp. 36656-36660.

Publicación Indexada (no incluida en la tesis)

- S. Quiles-Díaz, Y. Martínez-Rubí, J. Guan, K. S. Kim, M. Couillard, H. J. Salavagione, M. A. Gómez-Fatou, B. Simard; Enhanced thermal conductivity in polymer nanocomposites via covalent functionalization of boron nitride nanotubes with short polyethylene chains for heat-transfer applications. *ACS Applied Nano Materials*, **2019**, DOI: 10.1021/acsanm.8b01992.

Publicaciones no Indexadas

- P. Enrique-Jimenez, S. Quiles-Díaz, H.J. Salavagione, M.A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores; Estudio de la nanoestructura y propiedades mecánicas locales de materiales multifuncionales de polipropileno. *Revista de la Asociación Española de Materiales Compuestos*, **2017**, 2, pp 129-133.
- S. Quiles-Díaz, M.A. Gómez-Fatou, H.J. Salavagione; Estrategias de incorporación de grafeno en matrices poliméricas para el desarrollo de materiales multifuncionales. *Revista de Plásticos Modernos*, Febrero **2017**, vol. 113, pp 26-33.

ESTANCIAS EN CENTROS EXTRANJEROS

- **3 Mayo – 30 Agosto 2017:** Estancia realizada bajo la supervisión del Dr. Benoit Simard en el National Research Council de Canada. Ottawa, Canadá. Financiada por el MINEICO (EEBB-I-17-12247)
- **2 Mayo 2016 – 29 Agosto 2016:** Estancia realizada bajo la supervision del Prof. Robert J. Young en el Instituto Nacional del Grafeno, Universidad de Manchester, Reino Unido. Financiada por el MINEICO (EEBB-I-16-11801)

ESTANCIAS EN GRANDES INSTALACIONES DE RADIACIÓN SINCROTRÓN

- **14- 17 de Julio 2015:** Visita a la línea NCD de sincrotrón ALBA (Barcelona, España).
- **18-21 de Septiembre 2015:** Visita a la línea P03 de sincrotrón PETRA III (Hamburgo, Alemania).
- **2-5 de Diciembre 2016:** Visita a la línea NCD de sincrotrón ALBA (Barcelona, España).

CONGRESOS

- S. Quiles-Díaz, Y. Martínez-Rubi, J. Guan, K. S. Kim, M. Couillard, H.J. Salavagione, M.A. Gómez-Fatou and B. Simard. Novel strategies for the covalent functionalization of boron nitride nanotubes with short polyethylene chains. *XV Reunión del Grupo Especializado en Polímeros (GEP)*. 24-27 Septiembre **2018**. Huelva (España). Comunicación Oral.
- S. Quiles-Díaz, A. Martínez-Gómez, P. Enrique-Jimenez, H.J. Salavagione, A. Flores, F. Ania and M.A. Gómez-Fatou. Development of Multifunctional PEEK Nanocomposites based on Graphene. *18th European Conference on Composite Materials (ECCM18)*. 24-28 Junio **2018**. Atenas (Grecia). Comunicación Oral.
- H.J. Salavagione, S. Quiles-Díaz, P. Enrique, A. Martínez, H. Seyler, A. Flores, F. Ania, and M.A. Gómez-Fatou. Strategies for the Selective Functionalization of Graphene with Polymer Brushes towards the Development of Conductive Thermoplastic Nanocomposites. *25th POLYCHAR 2017 World Forum on Advanced materials*. 9-13 Octubre **2017**. Kuala Lumpur (Malasya). Comunicación Oral.
- A. Flores, H. J. Salavagione, P. Enrique-Jimenez, S. Quiles-Díaz, D. Wesner, H. Schönherr, M. A. Gómez-Fatou and F. Ania. Nanoindentation in graphene reinforced polymers. *25th POLYCHAR 2017 World Forum on Advanced materials*. 9-13 Octubre **2017**. Kuala Lumpur (Malasya). Comunicación Oral.
- S. Quiles-Díaz, P. Enrique, H.J. Salavagione, A. Flores, F. Ania, and M.A. Gómez-Fatou. Correlation between nanostructure and electrical properties in SEBS nanocomposites incorporating graphene. *VIII Reunión AUSE y III Reunión usuarios ALBA*. 9-11 Octubre **2017**. Madrid (España). Comunicación Póster.
- P. Enrique-Jimenez, S. Quiles-Díaz, H. J. Salavagione, M. A. Gómez-Fatou, F. Ania and A. Flores. The role of polymer brushes attached to graphene in the structure of SEBS nanocomposites. *VIII Reunión AUSE y III Reunión usuarios ALBA*. 9-11 Octubre **2017**. Madrid (España). Comunicación Póster.
- E.I. González-Castillo, P.S. Shuttleworth, S. Quiles-Díaz, P. Enrique-Jiménez, A. Flores, F. Ania, H.J. Salvagione, M.A. Gómez-Fatou, I. Yousef, M. Kreuzer and G. Ellis. Application of synchrotron infrared micro-reflectance for the study of diverse materials. *VIII Reunión AUSE y III Reunión usuarios ALBA*. 9-11 Octubre **2017**. Madrid (España). Comunicación Póster.
- A. Flores, H. J. Salavagione, P. Enrique-Jimenez, S. Quiles-Díaz, G. Martínez, F. Ania, M. A. Gómez-Fatou. *European Polymer Federation Congress (EPF)*- 2-7 Julio **2017**. Lyon (Francia). Comunicación Oral.

-
-
- H.J. Salavagione, S. Quiles-Díaz, P. Enrique, A. Flores, F. Ania, M.A. Gómez-Fatou. Nanocomposites of thermoplastic polymers with graphene. *Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science*. 17-19 Mayo **2019**. Sevilla (España). Comunicación Póster.
 - S. Quiles-Díaz, H.J. Salavagione, P. Enrique, A. Flores, F. Ania, M.A. Gómez-Fatou. Nanocompuestos de Polipropileno basados en Grafeno. *XIV Reunión del Grupo Especializado en Polímeros (GEP)*. 5-8 Septiembre **2016**. Burgos (España). Comunicación Oral.
 - S. Quiles-Díaz, H. J. Salavagione, P. Enrique, A. Flores, F. Ania, M.A. Gómez-Fatou. Hierarchical Polypropylene Nanocomposites Based on Graphene and Carbon Fibers. *17th European Conference on Composite Materials (ECCM17)*. 26-30 Junio **2016**, Munich (Alemania). Comunicación Oral.